

MOBILISIERUNG, TRANSPORT UND FIXIERUNG  
VON PB, ZN, UND CD  
IN NIEDRIGTHERMALEN SYSTEMEN  
MIT KARBONAT, CHLORID UND SULFAT

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

von Dieter Wolfram Zachmann  
aus Stuttgart - Bad Cannstatt

angenommene Habilitationsschrift  
zur Erlangung der Venia legendi  
für das Lehrgebiet  
Geologie und Geochemie

Braunschweig

1990

## Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	1
0. KURZFASSUNG.....	3
SUMMARY AND RESULTS.....	5
1. VORWORT.....	10
2. EINLEITUNG.....	13
3. ÜBERSICHT ZU PROZESSEN DER MOBILISIERUNG, TRANSPORT UND FIXIERUNG IM BEREICH VON KARBONAT- GEBUNDENEN PB-ZN-LAGERSTÄTTEN.....	16
3.1 Elementquelle und Mobilisierung.....	16
3.2 Ausfällung.....	19
3.3 Zusammenfassung und Folgerungen.....	21
4. PB-ZN-VERERZUNGEN IN DEN TRANSGRESSIONSKARBONATEN DES OSTSAUERLÄNDER HAUPTSATTELS.....	24
4.1 Lage, Stratigraphie.....	24
4.2 Geologische Situation und Entwicklung.....	29
4.3 Tektonischer Rahmen, tektonische Ent- wicklung.....	36
4.4 Mineralisationen.....	37
4.5 Methodik.....	42
4.5.1 Probennahme, Analytik.....	42
4.5.2 Statistische Methoden.....	52
4.6 Geochemische Grundzüge der Zechsteinserien.....	56
4.6.1 Stratigraphische Verteilung von Elementgehalten.....	56
4.6.2 Paläo-Environment (relative Salini- tät).....	60
4.6.3 Regionale Elementverteilung im Z3.....	63
4.6.4 An- und Abreicherung, Elementver- hältnisse.....	71
4.7 Korrelationen und Faktorenanalyse der geochemischen Grunddaten.....	76
4.8 Darstellung der Einzelgebiete (Kalk).....	81

4.8.1	Untersuchungsgebiet Ost.....	81
4.8.1.1	Festlegung der Einzelgebiete bzw. Daten-Unterpopulationen (Heddinghausen).....	81
4.8.1.2	Kalke Silberkuhle.....	91
4.8.1.3	Vasbeck-Canstein-Heddinghausen....	95
4.8.1.4	Zusammenfassung Gebiet Vasbeck- Heddinghausen-Canstein.....	104
4.8.2	Untersuchungsgebiet Süd (Gembeck, Zollhaus).....	105
4.8.3	Untersuchungsgebiet West (Giershagen)...	109
4.9	Darstellung der Einzelgebiete Dolomit und Dolomit-Kalk.....	116
4.9.1	Anmerkung zur Statistik der Dolomit- daten.....	116
4.9.2	Reine Dolomitgebiete.....	121
4.9.2.1	Ostareal.....	121
4.9.2.1.1	Vergleich eines tektonisch beeinflussten (N 3) und eines wenig ge- störten Gebietes (N 1 W).....	121
4.9.2.1.2	Erlinghausen, Udorf.....	123
4.9.2.2	Südareal.....	125
4.9.3	Zusammenfassung der Zwischenresultate Dolomit.....	130
4.9.4	Vergleichsgebiete Dolomit - Kalk.....	131
5.	<b>MODELLIERUNG LAGERSTÄTTENBILDENDER GEOCHEMISCHER PROZESSE IM KARBONATMILIEU.....</b>	<b>139</b>
5.1	Abriß der das Karbonatsystem kontrollierenden Parameter; Anmerkungen zu den rechnerge- stützten Modellierungen.....	139
5.1.1	Randbedingungen der Halobildung karbonatgebundener Pb-Zn-Lager- stätten.....	139
5.1.2	Anmerkungen zu den rechnergestützten Modellierungen.....	142

5.2	Bildungsenergien, effektiver Ionenradius, Aktivitätskoeffizient.....	143
5.3	Vorbemerkungen zum Karbonatsystem: Gleich- gewichtsverhalten von Kalk und Dolomit.....	152
5.4	Berechnungen im reinen Karbonatsystem.....	161
5.4.1	Zinkkarbonat.....	164
5.4.2	Cadmiumkarbonat.....	169
5.4.3	Bleikarbonat.....	170
5.4.4	Vergleichende Diskussion zum Verhalten von Zn, Cd und Pb im reinen Karbonat- system (ohne Beteiligung von Chlorid)....	172
5.5.	Vorbemerkungen zum Karbonat-Chlorid-System.....	174
5.6	Das Verhalten von Pb-, Zn- und Cd-Karbonat (ohne Kalk und Dolomit) in chloridischen Lösungen.....	178
5.7	Kontrollierende Parameter im Gleichgewichts- system Kalk, Dolomit, Pb-, Zn- und Cd- Karbonat in chloridischer Lösung.....	181
5.7.1	Zinkkarbonat.....	181
5.7.2	Geologische Folgerungen - Zink.....	188
5.7.3	Zink - Zusammenfassung.....	197
5.7.4	Cadmiumkarbonat.....	198
5.7.5	Bleikarbonat.....	204
5.8	Vergleichende Diskussion des Verhaltens von Pb, Zn und Cd bei sich ändernden Rahmenbe- dingungen.....	208
5.8.1	Temperaturänderung.....	209
5.8.2	Verdünnungsmodell.....	214
5.9	Zn-, Pb-, Cd-Karbonat in Sulfat- und Chloridmilieu.....	222
5.10	Karbonat-Sulfat-Chlorid-System.....	230
6.	<b>EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN.....</b>	<b>234</b>
6.1	Laugungsversuche von Schwarzschiefern (Mobilisierung).....	234
6.1.1	Methodik.....	234
6.1.2	Resultate.....	235



6.2 Gleichgewichtsversuche mit Pb-, Zn-, Cd-	
Karbonat und Kalk.....	243
6.2.1 Lösungsversuche.....	244
6.2.1.1 Methodik.....	244
6.2.1.2 Meßergebnisse.....	245
6.2.2 Ausfällungsversuche.....	249
6.2.2.1 Methodik.....	249
6.2.2.2 Resultate.....	251
6.2.3 Diskussion der Ausfällungsversuche.....	266
 7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	 271
 8. FOLGERUNGEN.....	 286
  Literaturverzeichnis.....	  289
  Datenanhang.....	  324
Tab. 6: Statistische Grunddaten von Kalk-	
gebieten.....	325
Tab. 7: Mittelwerte aller Kalkgebiete.....	331
Tab. 8: Mittelwerte aller Kalkgebiete,	
standardisiert.....	333
Tab. 9: Statistische Grunddaten von Dolomit-	
gebieten.....	335
Tab. 10: Mittelwerte aller Dolomitgebiete.....	341
Tab. 11: Mittelwerte aller Dolomitgebiete,	
standardisiert.....	343
Tab. 12: Backgroundgebiete Kalk, Faktoren-	
analyse.....	344
Tab. 13: Korrelationen von Backgroundgebieten	
Kalk.....	347
Tab. 14: Korrelationen von Kalkdaten Hedding-	
hausen E.....	349
Tab. 16: Korrelationen von Kalkdaten Hedding-	
hausen W.....	350

Tab. 21: Korrelationen der Kalkdaten Silber-	
kuhle.....	351
Tab. 23: Faktorenanalyse der Kalkdaten	
Silberkuhle.....	352
Tab. 40: Mittelwerte der Einzelgebiete	
Dolomit (ohne Silberkuhle).....	353

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit baut auf einem Teil der Untersuchungen auf, welche im Rahmen eines vom BMFT geförderten Forschungsprogrammes am Institut für Geowissenschaften der Technischen Universität Braunschweig vorgenommen wurden. Für sein Engagement bei der Durchführung des Forschungsprogrammes und das stete Interesse am Fortgang der vorliegenden Arbeit sei Herrn Prof. Dr. H. Wachendorf an erster Stelle gedankt. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. E. Schroll (Wien) sowie Herrn Prof. Dr. P. Möller (Berlin) für die aufmerksamen fachlichen Hinweise.

Die von Herrn Dr. H. Breitzkreuz und Dipl. Geol. R. Block im Rahmen ihrer Dissertation bzw. Diplomarbeit in vorbildlicher Weise dokumentierten Geländebefunde, Analysendaten und Probenlokalisationen bildeten die Grundlage der hier dargestellten Untersuchungen. Weitere Hinweise zu Geländebefunden verdanke ich den Herren Dr. J. Kulick und Dr. A. K. Theuerjahr vom Geologischen Landesamt Hessen.

Mein Dank geht insbesondere auch an Frau S. Scheffler und Frau R. Löhr (Geochemisches Labor), deren zuverlässige Analytik die Basis der Arbeiten darstellt.

Die ständige Diskussionsbereitschaft der Herren Prof. Dr. P. Carls, W. Schneider und W. Pohl zu Teilproblemen bei der Durchführung der Studie sei dankend anerkannt.

Gedankt sei weiterhin: Herrn Dipl. Geol. A. Theye, D. Grundke, M. Günther, R. Belocky, B. Reupke, Herrn A. Reutter, Frl. B. Könnecke sowie den Herren M. Cronenberg (Dünn- und Anschliffe) und Herrn Stosnach (Fotoarbeiten).

Besonders hervorzuheben ist die ständige freundliche Hilfsbereitschaft zahlreicher Einrichtungen der BGR und des NLfB, Hannover.

Am Institut für Schweißtechnik konnten die Mikrosondenuntersuchungen vorgenommen werden (Frau Dr. H. Pries, Herr H. Wösle und Herr R. Hoche).

Herrn J. W. Ball (U.S.G.S., Menlo Park, Kalifornien) sei für die Überlassung der Basisversion des Rechnerprogrammes WATEQ sowie des Programmes PHREEQE und für seine ständige Diskussionsbereitschaft zu Problemen thermodynamischer Berechnungen gedankt.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Familie, insbesondere meiner Frau Brigitte, für ihre freundliche Aufmunterung und das Interesse an dieser Arbeit.

## 0. KURZFASSUNG

Im Rahmen eines in den Jahren 1983-1986 am Geologischen Institut der TU Braunschweig durchgeführten Forschungsprogrammes zur Prospektion verdeckter Lagerstätten wurde ein Arbeitsgebiet mit modellhaft einfachen geologischen und tektonischen Randbedingungen ermittelt, das als geeignet erscheint, ungeklärte Fragestellungen zur Bildung von Lagerstätten des Mississippi Valley-Typs (MVT) aufzugreifen. Das Gebiet befindet sich am Ostrand des Rheinischen Schiefergebirges zwischen Adorf und Arolsen.

Paläographisch gesehen handelt es sich bei dem untersuchten Areal um ein abgeschnürtes Randbecken des Zechsteinmeeres. Der Untergrund des Beckens besteht aus variskisch gefalteten Serien, in welche z.T. Schwarzschiefer des Karbon eingelagert sind. Evaporitische und karbonatische Ablagerungen des transgredierenden Zechsteinmeeres verfüllen das Becken. Die Zechsteinserien selbst werden wiederum von tonigen Sedimenten des Unteren Buntsandstein überlagert.

Auf einer Fläche von ca. 150 km<sup>2</sup> wurden aus sämtlichen Karbonathorizonten des Zechstein über 1000 Proben lokalisiert entnommen und auf die Gehalte von 15 Haupt- und Spurenelementen gemessen. Die Meßresultate wurden kartenmäßig erfaßt und statistisch bearbeitet. Besondere Beachtung fand die Aufteilung der Gesamtdaten in Unterpopulationen, da die Auswertung eines undifferenzierten Datensatzes lediglich Pauschalresultate ergibt, die keine weiterführenden Folgerungen zulassen. Maßgebend für die Differenzierung waren die geologische Situation sowie die tektonischen Randbedingungen der Einzelgebiete.

Die vergleichende Diskussion der für die Einzelgebiete ermittelten Resultate mit Literaturangaben für weitere MVT-Lagerstätten zeigt generelle Analogien in der räumlichen Verteilung von Elementanomalien und den Interelementbeziehungen. Darüber hinaus läßt die modellhafte geologische Konstellation des Untersuchungsgebietes die eindeutige Definition von Indikationen für

Stoffumverteilungen zu, die bisher bei den in der Literatur dargestellten Lagerstätten nur marginale Beachtung fanden.

Aus den Geländebefunden und der Evaluation der geochemischen Analysen des untersuchten Gebietes können die geologisch-tektonischen Rahmenbedingungen zu den Abläufen der Stoffumlagerung genau definiert werden. Diese Rahmenbedingungen bilden die Grundlage zu thermodynamischen Modellierungen für die Umverteilung von Pb, Zn und Cd im karbonatisch-chloridisch-sulfatischen Milieu. Die Modellierungen belegen, daß aus den im Umfeld von MVT-Lagerstätten gegebenen geologischen Bedingungen die beobachteten Elementassoziationen (Pb, Zn, Cd), Dispersionsmuster und Fixierungslokalisationen zwingend folgen.

Mit Hilfe der thermodynamischen Modellierungen wurden außerdem Ansätze zu experimentellen Arbeiten erstellt, nach welchen schließlich Versuchsreihen durchgeführt wurden. Die Untersuchungen umfassen Laugungs- und Ausfällungsversuche bei Änderung von Salzlast, Temperatur und CO<sub>2</sub>-Partialdruck. Experimente zur Sulfidisierung von Karbonaten schließen die Versuchsreihen ab.

Die experimentellen Arbeiten bestätigen die Resultate der thermodynamischen Berechnungen. Sie erhellen außerdem die bislang ungeklärten Beobachtungen zur Stoffverteilung in MVT-Lagerstätten.

Beruhend auf Geländebefunden, thermodynamischen Modellierungen und experimentellen Arbeiten wird abschließend unter grundsätzlich neuen Aspekten ein Schema zur Mobilisierung und Fixierung von Pb, Zn und Cd im karbonatisch-chloridisch-sulfatischen Milieu vorgelegt.

## SUMMARY AND RESULTS

"Mobilisation, transport, and fixation of Pb, Zn, and Cd in low thermal systems with carbonate, chloride, and sulfate"

In the years 1983 - 1986 an investigation program was performed at the Department of Geosciences (Technical University of Braunschweig) with the scope to apply and develop prospecting methods on hidden ore bodies. During the project the geology, mineralogy, tectonics, and geochemistry of mineralized areas were investigated. Due to the geological situation, the investigated occurrences were generally of the Mississippi-Valley-Type (MVT). In the course of the investigations, a series of questions concerning the genesis of MVT deposits arose. As these questions were not directly linked to the scope of the project, in an extended study one of the areas was scrutinized in order to enlarge the knowledge of the genesis of MVT deposits.

The area is situated at the eastern margin of the Rheinische Schiefergebirge between the cities of Adorf and Arolsen. It comprises a carbonate hosted Pb-Zn-occurrence the geology and tectonics of which had proved to be simple enough not to blur insights into the genetical processes of the mineralization.

Paleogeographically the area formed a restricted marginal basin of the Zechstein sea which transgressed over folded variscic series with intercalations of carboniferous black shales. The basin was leveled with evaporates and carbonates of the transgressing Zechstein sea. The sedimentary cycle closed with shales of the Lower Buntsandstein.

From an area of about 150 km<sup>2</sup> all series were sampled with a total of about 1 000 samples. The samples were analyzed on 15 main and trace elements. The analytical data were evaluated by statistical methods, and in grid routines. The handling of undifferentiated data does not allow answers on specific questions or further reasonable findings. There-

fore, the splitting of the bulk data into sub-populations was of special importance for the evaluation. The differentiation of data followed the geological and tectonic specification of the sub-areas.

The comparing discussion of the results of the single areas with publications on other MVT deposits yields analogies in the spatial distribution of element anomalies as well as in the element correlations. Above, the simplicity of the geological pattern of the investigated area allows the clear-cut definition of indicators for processes of element transport, which until now were considered but marginally.

Based on field evidences of the investigated area, and the evaluation of the geochemical analyses it was possible to define the geological and tectonic preconditions for the formation of the mineralization. The parameters for thermodynamic modelling were derived from the geological situation, and thermodynamic models for the redistribution of Pb, Zn, and Cd in a carbonatic-sulfatic-chloridic environment were calculated. The modelling proves, that the geological environment of MVT-deposits will trigger with consequence the observed association of elements (Pb, Zn, Cd), their dispersion pattern, and locations of deposition.

Experimental studies followed the results of the thermodynamic modelling. The studies comprise leaching and precipitation experiments of Pb-, Zn-, and Cd-carbonates under varying ion strengths, temperatures, and CO<sub>2</sub> fugacities. Finally, the studies consider the sulfidisation of carbonates.

The experiments corroborate the results of the thermodynamic modelling. Above, they elucidate the until now not well understood observations on the element distribution in MVT deposits.

Based on field evidences, thermodynamic modelling, and experimental studies a scheme of the mobilization and fixa-



tion of Pb, Zn, and Cd in the carbonatic-chloridic-sulfatic environment is presented.

The statistical evaluation of the trace element concentrations of the Zechstein carbonates in the investigated area yields the following groups of elements and bonding forms:

- Fe and Mn occur in the oxide-hydroxide form;
- Ni, Co, As, and V : the adsorptive bonding to Fe-Mn-oxide-hydroxides predominates;
- Zn, Pb, and Cd (ore metals) occur in the carbonate form;
- Na and Sr represent the elements enriched during evaporation (sulfates, chlorides).

The carbonate cover above the folded carboniferous basement is of about 100 m thickness. The trace element contents (transition metals) in the carbonate cover follow rather precisely the structures of the series in the underground (black shales). Occurrences of positive anomalies of transition elements and ore metals are restricted to the Zechstein carbonate series above the carboniferous black shales. They occur only in the uppermost top series of the carbonates (Z 3) whereas the lower parts of the Zechstein carbonates (Z 1, Z 2) which follow directly above the black shales are barren.

The correlations of the evaporite elements to the transition elements and ore metals indicate the importance of salt brines for the redistribution of elements. The extent of the mass transport and the proportions of the elements are controlled by

- a) the intensity of the tectonic stress and the accompanying viability for solutions;
- b) the geometry of the fault systems with maximum adduction of masses in a focussing constellation of the geological frame;
- c) the geometric constellation of a mineralized carbonate area to black shales of the basement, and to the evaporite series of the basin.

The transition elements are adduced by salt brines. However, their relatively weak bonding by adsorption to Fe-Mn-oxide-hydroxides may cause re-dissolution and dispersion (chromatographic effect) when high salt loads or large solution volumes respectively are percolating. Therefore, enrichments to a commercial level are not probable for these elements.

The elements Pb, Zn, and Cd have been precipitated as carbonates. Therefore, they are less affected by processes of redistribution by saline brines and may reach high rates of accumulation.

All areas with anomalies of Pb, Zn, and Cd show the following characteristic features:

- their occurrence is restricted to the uppermost Zechstein horizons;
- in spite of the joined enrichment of Pb, Zn, and Cd in the anomalies, positive interelement correlations are extremely sparse.

Based on the simple features of the geological frame, the following solutions contribute predominantly to the mass redistribution processes:

- chloride rich brines, saturated with calcite (dolomite); rich in Pb, Zn, and Cd (as chloridic complexes);
- meteoric waters, saturated with calcite (dolomite).

Up to a certain degree of dissolution of the brines (e.g. three parts meteoric waters, saturated with calcite), the mixture of both solution yields supersaturation and the precipitation of the carbonates of Pb, Zn, and Cd. The proportions of the precipitated elements vary according to the salinity and degree of dilution, respectively. Because the solubility of the transition metals is controlled also by temperature and  $p\text{CO}_2$ , these parameters will modify the precipitation from the solutions as well.

The production of  $H_2S$  is known to be a common process in sulfate bearing series (evaporites). As demonstrated by the experimental studies the sulfidisation of the metal carbonates may follow at any time. After sulfidisation the ores are nearly irreversibly stable in the carbonate environment.

The investigations demonstrate the combination of the following geological and geochemical features as a necessary precondition for the genesis of MVT deposits:

- carbonate series (calcite, dolomite) in contact with rocks rich in ore metals (e. g. black shales);
- evaporite series;
- active tectonics as a precondition for the leaching of heavy metals (including ore metals) from the black shales by chloridic solutions;
- mixture of carbonate saturated meteoric and evaporitic solutions with high amounts of heavy metal chloride complexes in the evaporitic solutions.

High intensities of mineralizations can be expected in areas with

- descending meteoric waters (carbonate saturated) and/ or ascending metal bearing chloride brines (e. g. in the vicinity of heat anomalies). These conditions require fault systems and breccia zones, respectively;
- karst cavities in which a long-termed storage of the mixed solutions allows the precipitation of the ore carbonates (e.g. formation of zebra ores).

## 1. VORWORT

Aufbauend auf Prospektionsarbeiten in der Umrandung des französischen Zentralmassives (WILHELM & LAVILLE-TIMSIT, 1980; WILHELM et al., 1978) wurde am Institut für Geologie und Paläontologie der Technischen Universität Braunschweig ein Forschungsprogramm zur Anwendung und Entwicklung von modernen Prospektionsmethoden auf Pb, Zn, F und Ba durchgeführt (ZACHMANN, 1984; ZACHMANN, 1986). In der hierzu erstellten Vorstudie (KREBS et al., 1982) werden Prämissen zur Festlegung höffiger Gebiete mit verdeckten Vererzungen diskutiert.

Hierbei stellte sich heraus, daß die ganz überwiegende Zahl der Mineralisationen als epigenetische Bildungen in flach das Grundgebirge transgredierenden Karbonaten vorliegt.

Aus der Vorstudie (KREBS, op. cit.) resultierte folgende Merkmalskombination als Hinweis auf epigenetische Pb-Zn-Mineralisationen:

- 1) Dehnungs-Bruchstrukturen als Aufstiegswege hydrothermalen Erzlösungen.
- 2) Transgredierende Sedimente über dem Grundgebirge mit folgenden Eigenschaften:
  - a) scharfer geochemischer Fazieswechsel Grundgebirge/Sediment;
  - b) hohe Primärporosität und -permeabilität und/oder
  - c) hohe Sekundärporosität und -permeabilität im Zusammenhang mit dem Diageneseablauf, der Mineralisation, der Tektonik und Verkarstung.
- 3) Dolomitisierte Karbonate als Folge hydrothermalen, epigenetischen Vererzungsprozesse.
- 4) Hinweise auf erhöhte Temperaturen (saddle dolomite, Flüssigkeitseinschlüsse, Illitkristallinität).
- 5) Thermische Anomalien als "Motoren" für den Aufstieg hydrothermalen Lösungen.
- 6) Vorhandensein tonig-mergeliger Horizonte als Abdichtung über mineralisierten Bereichen.

Im Laufe der Untersuchungen konnten diese Prämissen zwar mit

Ausnahmen bestätigt werden, erwiesen sich jedoch als z.T. modifizierungsbedürftig bzw. nicht hinreichend definiert.

So ist die Notwendigkeit abdichtender Horizonte weder nachweisbar noch zwingend. Ebenso ist Punkt 3. (Dolomitisierung) nicht durch Feldbefunde als Voraussetzung zu bestätigen; vielmehr sind Fälle mit Kalzitisierung von frühdigenetischem Dolomit festzustellen. Des weiteren ist z.B. die Prämisse eines scharfen geochemischen Fazieswechsels zu offen formuliert, um erfolgreich in der Definition von Target-Gebieten zu sein. Diese Voraussetzung indiziert außerdem Prozesse, z.B. pH-Wechsel als Präzipitationsmechanismus, wie sie bei der Anlage epigenetischer Vererzungen nicht realisiert sind.

Überdies lassen sich einige Phänomene mit den genannten Bedingungen nicht fassen. So wurde sowohl bei den Mineralisierungen des Raumes Ibbenbüren (THEYE, 1986; SCHMIDT, 1989) als auch im Bereich der Adorfer Bucht (AFOLSEN; BLOCK, 1986; BREITKREUZ, 1987) festgestellt, daß die Pb-Zn-Mineralisation sich jeweils im Topbereich eines mehrere 10 m mächtigen Karbonatkomplexes befindet. Die Basisserien zeigen praktisch keine geochemischen Anomalien.

Der Befund des gemeinsamen Vorkommens von anormal hohen Gehalten an Pb, Zn und Cd in den Mineralisationen ist selbstverständlich trivial. Beachtenswert erscheint jedoch, daß sämtliche Permutationsmöglichkeiten der Korrelationen dieser Elemente vorliegen, wobei die nach ihrem gemeinsamen Auftreten zu erwartende generell positive Korrelation kaum realisiert ist.

Beide Phänomene konnten erst nach Abschluß des BMFT-Programmes (ZACHMANN, 1986) mittels einer detaillierten Datenbearbeitung klar umrissen werden. Ihre Weiterverfolgung stand bei der Aufgabenstellung des Programmes nicht zur Diskussion. Da aber gerade ungeklärte Phänomene, so marginal sie zunächst erscheinen mögen, zentrale Inhalte geologischer Prozesse erschließen können, erschien es sinnvoll, eine Re-Evaluation des Datenmaterials unter diesen genetisch relevanten Aspekten vorzunehmen.

Die Klärung offener Fragen kann selbstverständlich nicht aus Übersichtsbearbeitungen erwartet werden. Vielmehr muß eine detaillierte und differenzierte Auswertung von Daten vorgenommen werden und zwar an einem Arbeitsgebiet, das einen modellhaften geologischen Aufbau zeigt. Ein solches Gebiet befindet sich im Bereich der Adorfer Bucht (Ostsauerland). Hier transgrediert karbonatischer Zechstein über gefaltetes Devon und Karbon. Die auftretenden Vererzungen und Anomalien sind überwiegend karbonatisch.

Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchungen bildet die detaillierte Geländearbeit, sorgfältige Beprobung und Analytik sowie die an der Geologie des Arbeitsareales orientierte Dateninterpretation.

Neben ersten Resultaten folgen aus diesem Schritt bisher noch nicht beachtete Problemstellungen, deren Klärung einer über die Geländearbeiten hinausgehenden Untersuchungsmethodik bedürfen. Die Fragestellungen werden theoretisch mittels thermodynamischer Modellierungen eingehend diskutiert, wobei die Parameterwahl stets an den Geländegegebenheiten orientiert bleibt. Schließlich werden die theoretischen Resultate experimentell nachvollzogen.

Anhand dieser Vorgehensweise wird ein differenziertes Modell zur Platznahme von karbonatgebundenen epigenetischen Mineralisationen abgeleitet. Die Arbeit beschränkt sich zunächst ganz überwiegend auf nichtsulfidische Erze, um abschließend auf die Sulfidbildungen des Mississippi-Valley-Lagerstättentyps einzugehen.

## 2. EINLEITUNG

Untersuchungen über stratiforme und schichtgebundene Pb-Zn-Mineralisationen in Karbonaten sind außerordentlich zahlreich und umfassen ein weites Themenspektrum. Vereinfachend werden die Erzvorkommen generell dem Mississippi Valley-Typ (MVT) zugeordnet (ANDERSON & MACQUEEN, 1982). Auf dem Sektor der Geochemie dieser Lagerstätten finden sich in modernen Arbeiten vorrangig Isotopendaten und Bestimmungen an Flüssigkeitseinschlüssen. In Kombination mit geologischen Feldbefunden werden aus diesen Untersuchungen Mineralisationsabfolgen, Diageneseschemata und genetische Modelle abgeleitet.

Generell gilt die epigenetische Anlage der Mineralisationen in den Karbonaten als gesichert (z.B. BOGACZ, 1973; BEALES, 1979; SASS-GUSTKIEWICZ, 1975; OLSON, 1977; CHAREF & SHEPPARD, 1988). Einige Bearbeiter interpretieren jedoch die Befunde aus verschiedenen Lagerstätten als Hinweis auf die diagenetische Bildung der Mineralisationen (FONTBOTÉ & AMSTUTZ, 1982; FONTBOTÉ et al., 1981; KLAU & MOSTLER, 1983).

Selbstverständlich ist unwahrscheinlich, daß für alle schichtgebundenen Lagerstätten in Karbonaten ein- und dasselbe genetische Modell gültig ist. Bei der Durchmusterung der geologischen Konstellation der einzelnen Pb-Zn-Vorkommen zeigen sich jedoch Gemeinsamkeiten, die weitgehend auf prinzipiell ähnliche genetische Prozesse schließen lassen.

So fällt in genauer untersuchten Arealen auf, daß sich die Mineralisationen in Plattformkarbonaten häufen, welche silikatisches Basement transgredieren (MCEACHERN & HANNON, 1974; BREITKREUZ, 1987; SCHMIDT, 1989; ORGEVAL, 1976; MICHAUD, 1980). In einzelnen Fällen wird als einer der kontrollierenden Faktoren zur Anlage der Mineralisation der Übergang von Plattform- zu Beckensedimenten erwähnt (z.B. Les Malines; AUBAGUE et al., 1977).

Ohne in den entsprechenden Arbeiten besonders hervorgehoben zu werden, trifft der Befund des Überganges von Plattform- zu

Beckensedimenten als kontrollierender Faktor auch auf andere Lagerstätten und Mineralisationen zu, wie z.B. Pine Point (CAMPBELL, 1967; KREBS & MACQUEEN, 1984), Argentiera (ASSERETO et al., 1977), Uffeln (SCHMIDT, 1989).

Die von AUBAGUE et al. (op. cit.) gegebene Beobachtung impliziert gleichzeitig zwei kontrollierende Parameter, die bei allen epigenetischen karbonatgebundenen Pb-Zn-Lagerstätten anzutreffen sind. So ist der Übergang von Plattform- zu Beckensedimenten in der Regel als tektonischer Instabilitätsbereich mit Dehnungstendenz zu betrachten, der durch zahlreiche Brüche parallel zur Beckenachse gekennzeichnet ist. Dehnungszonen sind, unabhängig von der hier diskutierten Problematik, in jedem Fall erzhöffig (z.B. Rammelsberg: WALCHER, 1987; Meggen: KREBS, 1981).

Überdies verzahnen sich in den Übergangszonen auf Grund des Fazieswechsels häufig Evaporitserien mit Sedimenten des Schwarzschiefermilieus. Wie noch zu zeigen sein wird, ist das Auftreten von Evaporiten eine der Grundvoraussetzungen zur Bildung karbonatgebundener Lagerstätten. Bei dem von AUBAGUE et al. (op. cit.) beschriebenen Befund koinzidieren somit aufgrund der geologischen Gegebenheiten Bedingungen, die die Bildung karbonatgebundener Lagerstätten auslösen können. Werden diese für Les Malines abgeleiteten Bedingungen an anderen Vorkommen überprüft, so zeigt sich einerseits zwar deren grundsätzliche Gültigkeit, sie sind andererseits jedoch von einem zu speziellen Beispiel abgeleitet, um allgemein zutreffen zu können.

Nachfolgend soll daher versucht werden, aus der vergleichenden Evaluation eines geographisch weit gestreuten Spektrums karbonatgebundener Pb-Zn-Mineralisationen die grundsätzlichen Bedingungen zu deren Bildung abzusichern. Im Vordergrund stehen hierbei Fragen des Stofftransportes und der Elementfixierung. Dieser Ansatz impliziert, daß neben der eigentlichen Mineralisation auch deren Halo zu berücksichtigen ist.

Die Aspekte der Mobilisierung, des Transports und der Fixierung von Elementen sowohl im Lagerstätten- als auch Halobereich sind



von wirtschaftlichem und abbautechnischem Interesse u.a. zur

- Festlegung von Zielgebieten zur Prospektion,
- Abschätzung der Höffigkeit eines Areales,
- Prognostizierung möglicher Vorräte,
- Bewertung von Daten geochemischer Anomalien und Halos.

Die gewonnenen Resultate sind in besonderem Maße auch auf umweltgeochemische Probleme (Altlasten) und deren Sanierung anwendbar, da es in diesem Bereich der Geochemie um nichts anderes geht als die Beherrschung der Mobilisierung, des Transports und der Fixierung von Schadstoffen.

### 3. ÜBERSICHT ZU PROZESSEN DER MOBILISIERUNG, TRANSPORT UND FIXIERUNG IM BEREICH VON KARBONATGEBUNDENEN PB-ZN-LAGER- STÄTTEN

#### 3.1 Elementquelle und Mobilisierung

Zur Herkunft der Elemente wurde nach WHITE (1958) ein einfaches Modell entwickelt, das seither vielfach angewandt und modifiziert wurde (z.B. BEALES, 1975; RHODES et al., 1984; GUSTAFSON & WILLIAMS, 1981; WHITE, 1981; KUCHA, 1987; WERNER, 1988). Nach diesem Modell werden bei und nach der Anlage von Becken aus deren Sedimentverfüllung Wässer durch Kompaktion ausgetrieben. Die Beckenlösungen migrieren auf permeablen Horizonten, dem Kompaktionsdruck ausweichend zu den Beckenrändern. Da diese oft durch tektonische Instabilitätszonen gekennzeichnet sind, können die Lösungen hier aufdringen und stehen zur Mineralisation zur Verfügung.

Die Herkunft von Metallen aus Beckensedimenten für die Bildung karbonatgebundener Lagerstätten der Ostalpen ist vor WHITE (1958) bereits von SCHROLL (1949) und HEGEMANN (1949) beschrieben.

Selbstverständlich ist der Ansatz, Formationswässer aus Beckensedimenten als Schwermetalllieferant zu betrachten, insofern berechtigt, als Tonsteine massenmäßig die höchsten Buntmetallgehalte führen. Insbesondere Schwarzschiefer können extrem reich an Schwermetallen sein (KNITZSCHKE, 1966; TOURTELOT, 1970; KAUFMANN, 1980; COVENEY & GLASCOCK, 1989; STRYBRNY et al., 1988).

Hinsichtlich der Kompaktionstheorie ist kritisch anzumerken, daß die Schwermetallgehalte normaler Formationswässer so gering sind, daß sie für Lagerstätten-bildende Prozesse kaum in Frage kommen. So berichten HITCHON (1977) und BILLINGS et al. (1969) für die Formationswässer des Westkanadischen Beckens 0,3 ppm Zn in einer ca. 0,5 m NaCl-Lösung bei Temperaturen um 55° C. Außerdem ist die Kompaktion ein stetig ablaufender Langzeitprozeß, wonach je Zeiteinheit nur sehr wenig Lösung zur Verfügung

steht. Karbonatgebundene Lagerstätten lassen jedoch i.d.R. Erzgenerationen und -rhythmen erkennen, die schubartig bzw. rhythmische Ereignisse mit hohen Massezufuhren indizieren.

Besonders effizient soll nach BEALES & JACKSON (1975) das Stadium der späten Kompaktion sein. Die Rest-Formationswässer werden hochsalinar, so daß die Metalle als leicht mobile Chloridkomplexe migrieren. Überdies findet mit der Versenkung eine Erwärmung statt, welche die Reaktivität der Chloride erhöht (SCHROLL, 1984). Eine erhöhte Verfügbarkeit von Elementen ist jedoch unwahrscheinlich. Die stetige und langsame Steigerung von Temperatur und Salinität wird zwar zusätzlich zu den bereits freigesetzten und aus dem Sediment eliminierten Elementen weitere mineralisierende Metalle auswaschen, ohne daß jedoch deren Konzentration im Eluat jeweils selbst zunimmt.

Zur Kompaktionstheorie sei außerdem angemerkt, daß neuere Arbeiten das umfangreiche Vorkommen salinarer Lösungen mit hohen Gehalten an Pb, Zn und Cd auch in kristallinen Schildregionen belegen (Kanada: FRAPE & FRITZ, 1981, 1982, 1987; FRITZ & FRAPE, 1982; FRAPE et al., 1984; McNUTT et al., 1984; Skandinavien: BOREVSKY et al., 1984; KREMENETSKY & OVCHINNIKOV, 1986; NURMI et al., 1988). Hohe Salinitäten wurden vor allem im Umfeld von Vererzungen im Kristallin beobachtet und schon frühzeitig mit der Genese von Lagerstätten in Verbindung gebracht (BOYLE, 1961, 1979). Somit wird die Voraussetzung der Zulieferung von Schwermetallen aus der Kompaktion von Beckensedimenten als zur Lagerstättenbildung erforderlich recht fragwürdig.

Als weitere Möglichkeit der Zufuhr von Pb, Zn und Cu wird die Kompaktion von Sedimenten in Evaporitbecken gesehen (DAVIDSON, 1965; WHITE, 1967; JOHNSON, 1972; MCEACHERN & HANNON, 1974; ROSE, 1976). Hier stehen Chloride a priori zur Mobilisierung zur Verfügung. Des weiteren besteht ein hohes Potential an Wasserzufuhr in diesen Sedimenten aus den eingelagerten Gipspartien, die sich bei der Versenkung in Anhydrit umwandeln. Gegen diese Theorie spricht jedoch die bereits von VINE & TOURTELOT (1970) gemachte Beobachtung, die auch theoretisch leicht zu begründen

ist, nach welcher Schiefer in Salinarbecken primär nur geringe Konzentrationen an Buntmetallen führen.

Äußerst marginal wird im Zusammenhang mit MVT-Lagerstätten das von Wärmeanomalien initiierte Kreislaufsystem als Metallquelle diskutiert. OLSON (1977) zieht diese Möglichkeit in Erwägung, schließt jedoch die Beteiligung meteorischer Wässer nahezu aus. Die in der Literatur gegebene Beschränkung auf Formationswässer ist insofern jedoch nicht einsichtig, als auf Störungen durch Evaporite perkolierende Lösungen sich sowohl erwärmen werden als auch in jedem Fall Salze aufnehmen (KNAUTH, 1988) und somit zur Metallaugung der Schiefer beitragen können.

Aus den Labor- und Feldbefunden Belege zugunsten einer der Theorien zur Herkunft der Laugen abzuleiten ist nur schwer möglich, da nahezu alle Befunde mehrdeutig zu interpretieren sind. So können in Flüssigkeitseinschlüssen gemessene hohe Salinitäten nicht nur als Indiz für die Quelle der Lösungen aus Formationswässern gelten (z.B. ROEDDER, 1977). Ebenso wenig wird eine der Theorien zur Herkunft der Wässer durch den Befund erhärtet, wonach nahezu alle Vererzungen im Umfeld von Störungen auftreten (z.B. Pine Point (Kanada): CAMPBELL, 1967; KREBS & MACQUEEN, 1984; Gays River (Kanada): GILES et al., 1979; Les Malines, Durfort: AUBAGUE et al., 1977; MICHAUD, 1980; Salafossa: ASSERETO et al., 1977; RHODES et al., 1984). Störungen können selbstverständlich sowohl als Aufstiegsmöglichkeiten für Kompaktionslösungen als auch als Wegsamkeiten für Kreislaufsysteme dienen.

Dennoch ist festzuhalten, daß alle bislang genannten Parameter

- Transgression bzw. Kontakt mit silikatischen Gesteinen,
- Evaporitserien,
- Störungen,

wesentliche Bedingungen zur Bildung der karbonatgebundenen Mineralisationen darstellen.

Zu erwähnen bleibt schließlich, daß die hohen Konzentrationen an Buntmetallen in Lösungen nordamerikanischer Ölfelder (KHARAKA et

al., 1980; CARPENTER et al., 1974) sowie deren chemische Ähnlichkeit mit in Flüssigkeitseinschlüssen gemessenen Zusammensetzungen Anlaß gaben, solche Lösungen als maßgebend für die Lagerstättenbildung zu interpretieren (SVERJENSKI, 1984). In gleicher Richtung gehen die Ansätze von MACQUEEN (1976) und HITCHON (1977), nach denen die Schwermetalle im Laufe der Maturation und Migration von Öl aus Tonsteinen freigesetzt werden. Dieser Ansatz mag für einige Mineralisationen zutreffen, zumal er gestützt wird durch Funde organischen Materials in einigen karbonatgebundenen Lagerstätten (z.B. Pine Point: KREBS & MACQUEEN, 1984; Gays River: MCEACHERN & HANNON, 1974; McLEOD, 1975). Für die überwiegende Mehrzahl der karbonatgebundenen Lagerstätten fehlen jedoch Hinweise auf die maßgebliche Beteiligung von organischen Komponenten an der Lagerstättenbildung. ANDERSON (1978) weist überdies auf die in Nordamerika grundsätzlich fehlende lokale Koinzidenz von Öl- und Erzlagerstätten hin.

### 3.2 Ausfällung

Da Temperaturerniedrigung und Neutralisation saurer Lösungen alleine schon die Ausfällung von Erzen und Lösungen verursachen können, sollen im Vorab Angaben zu diesen Parametern diskutiert werden. Nach Messungen an Flüssigkeitseinschlüssen und Berechnungen nach S-Isotopen liegen die Temperaturen der Erzlösungen karbonatgebundener Mineralisationen bei 50°-220° C (McLIMANS, 1977; LEACH et al., 1979; RYE, 1974; ZIMMERMANN & KESLER, 1981; AKANDE & ZENTILLI, 1984; DEJONGHE et al., 1989).

Zwar zeigen die bereits von HELGESON (1964) durchgeführten Berechnungen, die inzwischen zumindest qualitativ bestätigt sind, eine drastische Erhöhung der Aktivitäten vor allem der Anionen bei Abkühlung und somit die Erhöhung der Ausfällungstendenz bei Eintreten von Lösungen in kühlere Bereiche. Abkühlung als ausschließliche Ursache zur Erzausfällung wird jedoch durch den Befund widerlegt, wonach zahlreiche Lagerstättenbereiche bei niedrigen Temperaturen mineralisiert sind. So werden in Einschlüssen der Zinkblenden von Pine Point und der Mississippi-Valley-Mineralisationen von Wisconsin häufig nur Temperaturen

um 50° C gemessen (McLIMANS, 1977; ROEDDER, 1977). Somit können Abkühlungseffekte nicht ausschließlich an der Erzausfällung beteiligt sein.

Auf Grund fehlender Korrosionsspuren im Bereich der Lagerstätten muß geschlossen werden, daß die mineralisierenden Lösungen kaum oder nicht karbonataggressiv sind (BEALES, 1975; SASS-GUSTKIEWICZ, 1974). Somit kommt eine pH-Verschiebung in den basischen Bereich nicht als Ausfällungsmechanismus in Frage. Die Karbonat-sättigung der Lösungen hat zur Folge, daß die Platznahme nur auf bereits vorhandenen Hohlräumen zu finden ist, wie z.B. in verkarsteten Massenkalken und Riffen sowie im Bereich von Kollapsbrekzien (z.B. SASS-GUSTKIEWICZ, 1975; ROEDDER, 1977; OLSON, 1977; BEALES, 1975; AUBAGUE et al., 1977; ASSERETO et al., 1977). Wie das Auftreten von stalagtitischen Zinkblenden zeigt, handelte es sich mindestens z.T. bei den mineralisierenden Lösungen um Sickerwässer, und die Ausfällung erfolgte aus Lösungen, die entweder nur die Wandungen bereits offener Hohlräume benetzten oder die Sulfide aus flach den Boden bedeckenden Solen ausfällten (z.B. Les Malines; MICHAUD, 1980). Außerdem verweisen die Rhythmite auf die intermittierende Zufuhr von Lösungen.

Bei der Diskussion der Präzipitation steht selbstverständlich die Sulfidherkunft im Vordergrund. Sulfidische Bindung ist aufgrund hoher Bildungsenergien und Mineralstabilität vorrangig und die Zahl der Lagerstätten entsprechend zahlreich. Für die hier interessierende Fragestellung der Stoffumverteilung und Halobildung sind die Probleme der sulfidischen Fixierung jedoch eher nachrangig, da die Mobilität der Erze unmittelbar mit dem Angebot geringster Mengen an Sulfid Hiatus-artig unterbrochen wird.

Ein wesentlicher Aspekt für die hier diskutierte Fragestellung geht jedoch aus der Auseinandersetzung über die Herkunft des die Metalle fixierenden Schwefels hervor. Generelle Übereinstimmung der einzelnen Autoren besteht in der Herkunft des Sulfides aus reduziertem evaporitischem Sulfat. Fraglich bleibt jedoch, in-

wieweit die Erzausfällung bei der Durchmischung von zwei Lösungen erfolgte oder Schwefel schon mit der Erzlösung zugeführt wurde. Der nach den Gesichtspunkten der Thermodynamik naheliegende Ansatz einer Durchmischung sulfidischer und erzhaltiger Lösungen als Ursache der Ausfällung wird z.B. vertreten von ANDERSON (1975), BEALES 1975), OLSON (1977), HEYL et al.(1974). MCLIMANS et al. (1980) weisen dagegen darauf hin, daß bei der Durchmischung von Lösungen hohe lokale Varianzen der Nebenelemente in den ausgefällten Sulfiden zu erwarten sind. In vielen Mineralisationen des Mississippi-Valley-Typs sind jedoch Erzrhythmite festzustellen, deren Lagen bis über mehrere km durchhalten und konstante Zusammensetzung aufweisen. Nach MCLIMANS et al. (op. cit.) spricht dieser Befund für eine Zufuhr von S als Sulfat gemeinsam mit den metallhaltigen Lösungen. Die Metalle fallen hiernach im Zuge der Sulfatreduktion aus (MOSTAGHEL, 1978), wobei von den meisten Autoren wiederum die Zufuhr von organischem Kohlenstoff als zur Reduktion erforderlich vorausgesetzt wird (DUNSMORE, 1973; DUNSMORE & SHEARMAN, 1977).

Die Diskussion belegt, daß die meisten Bearbeiter die Bedeutung der Verknüpfung von karbonatgebundenen Lagerstätten mit Evaporitserien in deren Potential zur sulfidischen Fixierung sehen. Allerdings sind die wirtschaftlich weniger wichtigen und daher nachgeordnet bearbeiteten Lagerstätten mit karbonatischer Bindung von Pb und Zn ebenso ausschließlich an Evaporitserien gebunden. Die Bedeutung der Evaporitserien bei lagerstättenbildenden Prozessen geht somit über ihre Funktion als S-Donator zur Metallfixierung hinaus. Ziel der hier vorgelegten Untersuchungen ist, die umfassendere Funktion der Evaporite für die Lagerstättenbildung darzulegen.

### 3.3 Zusammenfassung und Folgerungen

Zusammenfassend resultieren aus der Sichtung der Literaturangaben und eigener bisheriger Erfahrungen folgende Bedingungen als Voraussetzung zur Bildung karbonatgebundener Lagerstätten:

- transgressiver oder Überschiebungs-Kontakt von Karbonaten zu

silikatischer Basis;

- Karbonate verkarstet bzw. Kollapsbrekzien;
- Anwesenheit von Evaporiten bzw. salinaren Lösungen;
- dilatative Tektonik;
- Wärmezufuhr bzw. -anomalie;
- jeweils kurzzeitige und intermittierende Zufuhr von Erzlösungen.

Allerdings bleiben nach Sichtung der Literatur unter den bisher dargestellten Theorien zur Mobilisierung und zum Transport der Erzlösungen grundlegende Fragen offen. So dürften Buntmetallkonzentrationen von Kompaktionslösungen zu gering zur Bildung von Lagerstätten sein. Der Ansatz, wonach mit Evaporiten vergesellschaftete Beckensedimente als besonders günstige Metallquelle zu betrachten sind, ist nicht haltbar (VINE & TOURTELOT, 1970).

Gut abgesichert ist die Herkunft der Metalle aus Schiefern. Die Frage nach dem Modus der Mobilisierung und Fixierung der Minerale bleibt jedoch bestehen. Im Falle der sulfidischen Bindung ist zwar die Herkunft des Schwefels recht eindeutig belegt. Die Diskussion um den zur Reduktion erforderlichen organischen Kohlenstoff ist jedoch noch im Gange, wobei der C-org.-Anteil der Kalke und Schiefer selbst relativ wenig berücksichtigt ist.

Die wirtschaftlich wichtigen karbonatgebundenen Sulfidlagerstätten sind mit umfangreicher Literatur belegt. Auf Grund ihrer Ausdehnung und teilweisen Komplexität bleiben die Bearbeitungen jedoch eher pauschal. Nur vereinzelt finden sich detaillierte Hinweise auf z.T. ungeklärte Phänomene. Gerade diese können jedoch für lagerstättengenetische Fragestellungen von Interesse sein. So berichten GILES et al. (1979) zwar über eine regionale Pb-Zn-Verteilung in der Lagerstätte Gays River, ohne jedoch die Ursachen hierfür zu diskutieren. SCHROLL (1983) bemerkt für die Lagerstätte Bleiberg das Fehlen einer Pb-Zn-Korrelation, wie dies auch in der Untersuchung von BREITKREUZ (1987) und SCHMIDT (1989) zu Mineralisationen im Randbereich des Sauerlandes beobachtet wird.



In ähnlicher Weise stellen FRAPE & FRITZ (1987) fest, daß in den Wässern des Kristallins des Kanadischen Schilds Zn weder zu Pb noch zu Cd eine signifikante (positive) Korrelation aufweist. Diese Befunde sind um so beachtlicher, als alle drei Elemente grundsätzlich gemeinsam in den karbonatgebundenen Lagerstätten auftreten. Die Ursachen für dieses Verhalten sollen anschließend sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht werden.

In die Diskussion sind bislang außerordentlich nachrangig die karbonatisch gebundenen Mineralisationen einbezogen. Jedoch sei darauf verwiesen, daß mit den sulfidischen oft karbonatische Mineralisationen verbunden sind (z.B. Navan, Irland; KUCHA, 1987) und z.T. eigenständige Lagerstätten des karbonatischen Typs auftreten (z.B. Silberkuhle, Arolsen; Argentiera, Dolomiten). Da bei diesem Lagerstättentyp die Phänomene der Transport- und Umlagerungsprozesse nicht durch den Hiatus des Sulfidangebotes unterbrochen werden, ist ~~er~~ zur Nachvollziehung des Stofftransportes geeignet.

Selbstverständlich sind theoretische und experimentelle Untersuchungen nur sinnvoll, wenn deren Resultate auch mit Geländebefunden belegt werden können. Hierfür sind die großen wirtschaftlich wichtigen Lagerstätten auf Grund ihrer Komplexität nicht geeignet. Vielmehr müssen die Resultate an kleineren Vorkommen mit modellhaften geologischen Rahmenbedingungen verifiziert werden. Aus den Resultaten können schließlich Erklärungen zur Mobilisierung und zum Transport von Pb, Zn und Cd abgeleitet werden. Als für die Darstellung von Umlagerungs- und Fixierungsprozessen geeignet wird die Lagerstätte Silberkuhle (Matthiasgrube) und deren Umfeld bei Vasbeck in der Adorfer Bucht (Ost-Sauerland) erachtet und daher nachfolgend detailliert diskutiert.

#### 4. PB-ZN-VERERZUNGEN IN DEN TRANSGRESSIONSKARBONATEN DES OSTSAUERLÄNDER HAUPTSATTELS

##### 4.1 Lage, Stratigraphie

Das Untersuchungsgebiet befindet sich am nordöstlichen Rand des Rheinischen Schiefergebirges, ca. 40 km westlich Kassel (Abb. 1). Es umfaßt etwa 150 km<sup>2</sup> und zeichnet sich durch karbonatgebundene Pb-Zn-Anomalien aus, die sich in der Nähe von Vasbeck (Abb. 2) zu einer Zn-Karbonatvererzung aufkonzentrieren (Silberkuhle bzw. Matthias-Grube). Die Vererzung tritt in Zechsteinkarbonaten auf, welche über gefaltetes Devon und Karbon transgredieren.

Das Arbeitsgebiet wird von folgenden Meßtischblättern erfaßt (TK 25):

- 4419 Kleinenberg
- 4518 Madfeld
- 4519 Marsfeld
- 4618 Adorf
- 4619 Mengerlinghausen.

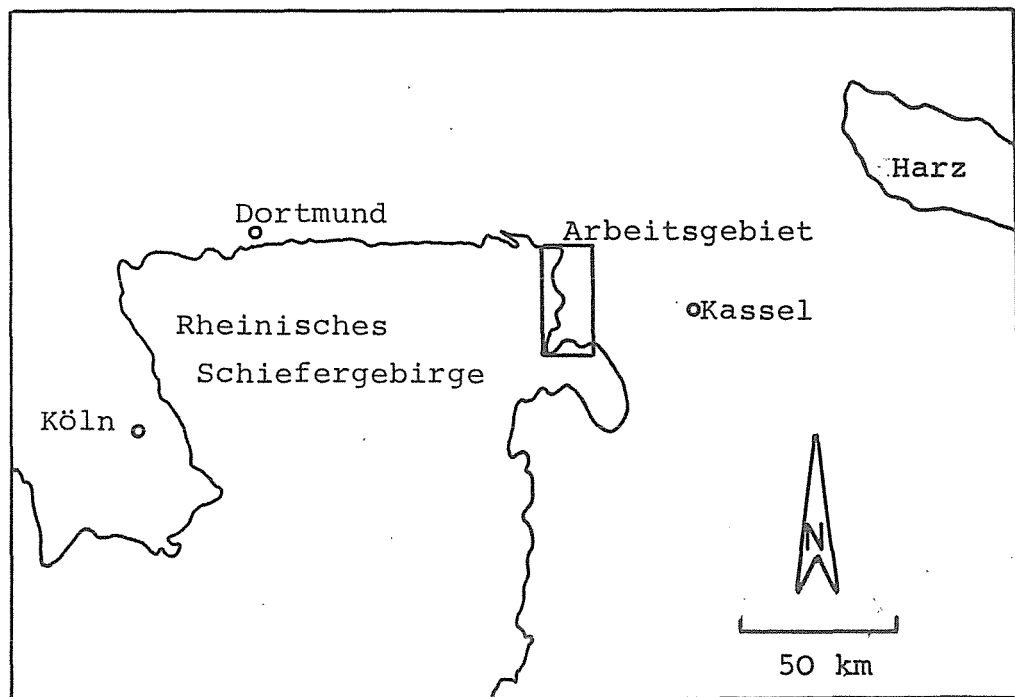
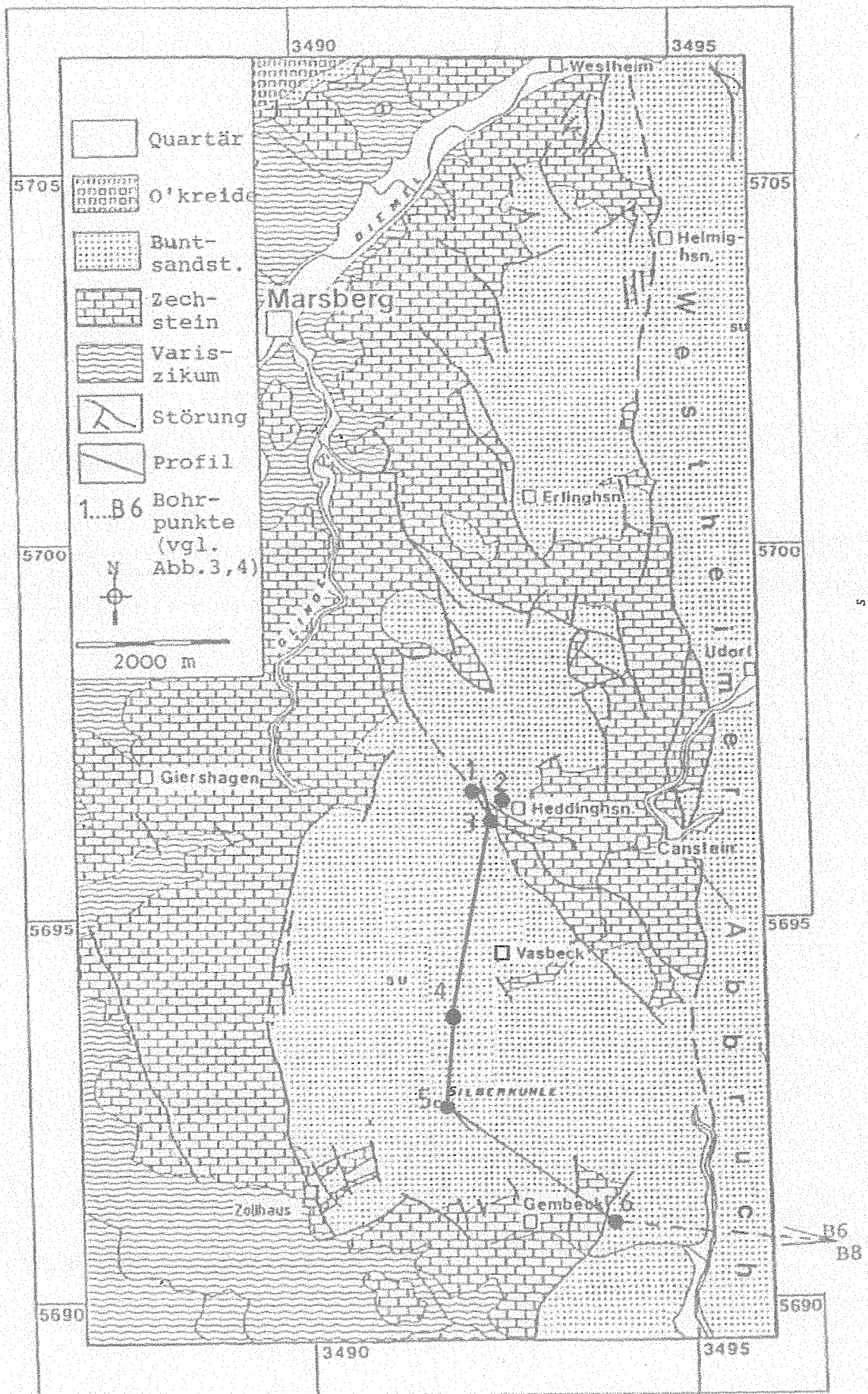


Abb. 1: Lage des Arbeitsgebietes am Nordostrand des Rheinischen Schiefergebirges

Abb. 2: Geologische Übersichtskarte des Arbeitsgebietes  
(nach BLOCK, 1986) mit Bohrpunkten und Profil



Tab. 1 (1 v. 3):

Schichtabfolge des Arbeitsgebietes vom Unteren Buntsandstein bis zum Devon

## a) Deckgebirge

Serie	Kurz- bez. KU- LICK 1960, 1968	Gelände- bezeichng.	Beschreibung (die Mächtigkeiten sind Abb. 3 zu entneh- men)	Fazies u. fazielle Verbrei- tung	Zeitäqui- valente (außer- halb des Arbeits- gebietes
Unter. Bunt- sand- stein	su	Grenzsande	sandiger Schiefer, arm an Bindemitteln; konglomeratische Sand- steine u. sekundäre Dolomitknauern		(Bröckel- schiefer
Zech- stein; Aller- Serie (Z 4)	T4	roter Pelit	kaum verbreitet		
Zech- stein; Leine- Serie (Z 3)	Ca3	Platten- kalk (-dolomit)	Vergesellschaftung von: a) Plattenkalk; Algenmattenkalk, dünn- bankig; b) Röhrchen- kalk: nicht richtungs- orientierte Hohlfor- men, 1cm lang, 1mm $\phi$ ; c) Globolithkalke: Onkoide frühdigenetische Dolomitisierung von a), b), c) rekalzitisierte Dolo- mit, Sammelkristalli- sation	küsten- nah	Platten- dolomit, Platten- dedolomit
		Platten- dolomit			Platten- kalk
		Dedolomit			Platten- kalk
	T3	rote Pelite	dunkelrote - rotbraune Pelite	lagunär	(grauer Salzton
Zech- stein; Staß- furt- serie (Z 2)	Ca2	kavernöser Kalk	dickbankige Karbonate; globolithisch, z.T. als Rauhwacke mit Sul- fat - Pseudomorphosen; Abschluß: Karstschlott. Pelit mit umfangrei- chen Sulfatlagen (T2A) im Beckenzentrum; Pelit z.T. vererzt (Leitma- rer Kupferlettenflöz)	Randfa- zies mit Evapora- tion; Emersion, Ingres- sion u. Evapora- tion	(Haupt- dolomit)
	T2 u. T2A	braunroter Salzton			

Tab. 1 (2 v. 3; Fortsetzung)

Schichtabfolge des Arbeitsgebietes vom Unteren Buntsandstein bis zum Devon

## a) Deckgebirge

Serie	Kurz- bez. KU- LICK 1960, 1968	Gelände- bezeichng.	Beschreibung (die Mächtigkeiten sind Abb. 3 zu entneh- men)	Fazies u. fazielle Verbrei- tung	Zeitäqui- valente (außer- halb des Arbeits- gebietes
Zech- stein; Werra- Serie (Z 1)	AlCa	Karneol- bank	rote bis graue Karne- olkonkretionen u. Ver- kieselungen im Top des Z 1	Emer- sions- phase	(Werra- Anhydrit)
		Randkalk und Schaum- kalk	heller, dickbankiger meist fein - globoli- thischer Algenkalk mit rundl. Hohlräumen (bis 0,5mm $\phi$ ); Übergänge von Kalzit- zu Dolo- mitfazies		
		Platten- dolomit	plattige, bräunliche Dolomit- u. Kalklagen mit Gips - Pseudomor- phosen	Evapora- tion	
	Ca1	Stinkkalk	bituminöser, bankiger Kalk	Becken-	Stinkkalk
		Riffkalk	massiger Bryozoenkalk auf submarinen Schwel- len (Saumriffe); z.T. als frühdiagenetischer Dolomit	Schwel- len	Riffkalk
	T1	Kupfer- mergel	Spurenelement - u. C - org.-reicher Mergel; euxinisches Flachwas- sermilieu	Ingres- sion	(Kupfer- schiefer)

Tab. 1 (3 v. 3; Fortsetzung)

Schichtabfolge des Arbeitsgebietes vom Unteren Buntsandstein bis zum Devon

## b) Grundgebirge

Serie	Kurz- bez. Geol. Karte	Gestein	Beschreibung	Mächtigkeit (m)
Unter- karbon	cdg	Kulmgrau- wacken- schiefer	Bänderschiefer mit dünnen Grauwacken- anlagen	bis 20
	cdt	Kulmton- schiefer	dunkelgraue u. schwarze Tonsfr.; an der Basis Posidoniensfr.; reich an C - org.	100-150
	cdk	Kulmkie- selkalk	hellgrauer Kieselkalk	40-50
	cdl	Liegende Alaunsfr. u. Lydite; Kulmsfr.	Schw.-Schiefer, z.T. mit Pyrit u. Phosphorit- knollen kieselige Schiefer	30-50
Mittel- Ober- devon	to (Ib)	Kalk	Riffkalk, z.T. mit Roteisenstein	?
	to	Sand- Tonstein		320-400
	tm2f	Flinz	Schiefer und Kalk	70
	Dtmp (Ic)	Diabas	Schalsteine, Diabas- mandelsteine	30-50

Die stratigraphische Abfolge des Arbeitsgebietes ist, soweit sie lagerstättengenetisch relevant ist, in Tab. 1 zusammengefaßt. Als Grundlage hierfür dienten nachfolgende Arbeiten

- Grundgebirge: KRAUSE (1971)
- Zechstein: RICHTER-BERNBURG (1951, 1955), KULICK (1960, 1968), DELERI (1976), BLOCK (1986), BREITKREUZ (1987).

#### 4.2 Geologische Situation und Entwicklung

Der geologische Bau des Areales wird vom Ostsauerländer Hauptsattel bestimmt. Er bildet eine Großstruktur, welche mit ca. 70° streicht. Sie ist in mehrere Spezialsättel und -mulden untergliedert, die generell eine Nordwestvergenz aufweisen. Die Sattelachse taucht mit 5° nach ENE ab. Das Abtauchen wird durch eine Schar von Störungen verstärkt, welche die Sattelachse etwa orthogonal schneiden (150° bis 180°). Die Störungen ergeben ein subparalleles Schollenmosaik aus Gräben und Horsten, wobei die einzelnen Schollen generell nach Osten abgesetzt sind.

Die devonischen und unterkarbonischen Serien des Ostsauerländer Hauptsattels werden von Zechstein-Karbonaten transgrediert. Diese werden wiederum von Sedimenten des Buntsandstein überdeckt. Nach Norden folgen über dem Buntsandstein transgressiv Karbonate der Kreide. Dem generellen Abtauchen des Basements entsprechend nehmen die Mächtigkeiten der transgredierenden Schichten nach Osten zu.

Sowohl die Schichtabfolge der devonischen und karbonischen Basisserien als auch die Tektonik verursachen ein Prä-Zechsteinrelief, das für den lithologischen Charakter der Zechsteinserien und schließlich für die Lagerstättenbildung von maßgeblicher Bedeutung ist. Dieses Relief soll daher im folgenden eingehender diskutiert werden.

Die Abfolge des verwitterungsresistenten unterkarbonischen Kie-selschiefers über weiche- ren Devonserien hat beim vorliegenden

Sattelbau ein Vorkragen des Karbons nach Osten im N (Marsberg) und S (Gembecker Sporn) des Arbeitsgebietes zur Folge (Abb. 2). In diesen Gebieten laufen unterkarbonische Sedimente halbinselartig in die Zechsteinserien hinein. In der Verlängerung des Gembecker Sporns finden sich Inselberg-ähnliche Ausbisse von Karbon in Zechstein (Canstein) und Zechstein in Buntsandstein (Vasbeck). Ein weiterer Sporn wird etwa in der Mitte des Sattels von Diabas gebildet (Giershagen).

Weitere Aussagen über das Paläorelief lassen sich aus geochemisch-faziellen Indikatoren ableiten, wie z.B. das Mg/Ca-Verhältnis in Kalk. Hohe Mg-Ca-Relationen treten in Randbereichen des Zechstein auf (BLOCK, 1987). Sie finden sich daneben im Gebiet zwischen Gembeck und Canstein (Abb. 2) auch über der östlichen verdeckten Extension des Kiesel- und Alaunschieferückens des Gembecker Sporns und zeichnen somit einen Untiefenbereich mit umlaufendem Streichen nach. Dieser geochemische Befund bestätigt das bereits von RICHTER-BERNBURG (1955) vermutete Auftreten einer Schwelle (Upländer Schwelle), welche ein austauscharmes, lagunäres Becken im W vom östlich anschließenden Zechsteinmeer abtrennt. Das Becken wurde im Zechstein 3 zuseimentiert. Es wird nachfolgend als Vasbecker Becken bezeichnet.

Der genaue Aufbau der Becken- und Schwellensedimente ist z.T. durch Bohrungen belegt (HÖLTING et al., 1974; Gelsenberg AG, 1982). Die Bohrresultate sind in Abb. 3 schematisch zu einem Profil zusammengefaßt. Da die Bohrungen nicht unter stratigraphisch-faziellen Gesichtspunkten abgeteuft wurden, sind aus den Bohrprotokollen verschiedene, für nachfolgende Fragestellungen wichtige Details nicht ersichtlich.

Neben den direkt zur Konstruktion des Beckenreliefs verwendeten Bohrprofilen (Abb. 3) geben HÖLTING et al. (1974) weitere Bohrungen außerhalb des Beckens an. Da die Resultate der Bohrprotokolle das dargestellte Relief absichern, werden sie in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt wiedergegeben. Aufgelistet sind nur solche Bohrungen, die den Ca 1 erreichen.



Abb. 3: Querprofil durch das Zechsteinbecken von Vasbeck

Lage des Profils und der Bohrpunkte vgl. Abb. 2 (unter Verwendung der Bohrbefunde von HÖLTING et al., 1974)

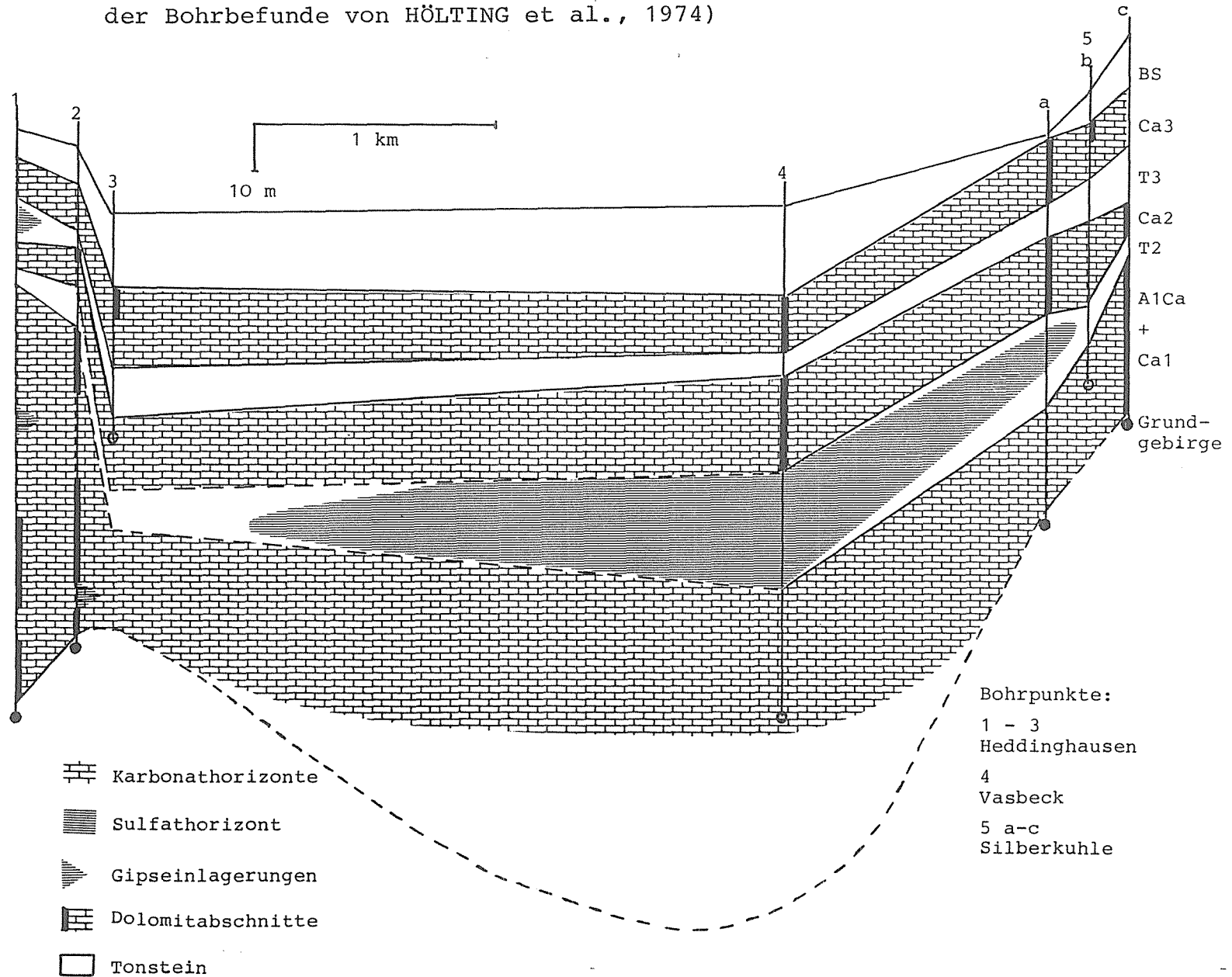
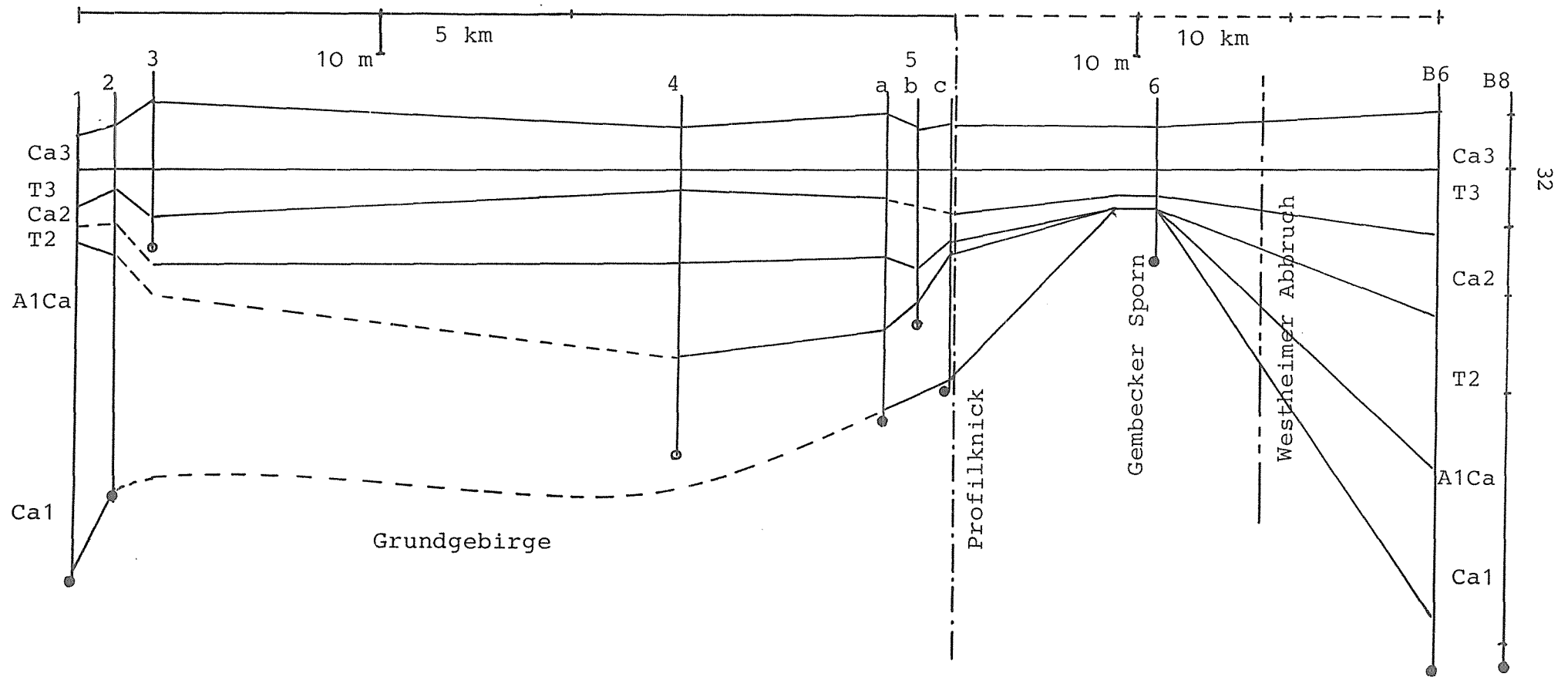


Abb. 4: Querprofil durch das Zechsteinbecken von Vasbeck über den Gembecker Sporn  
mit Grenze Zechstein-Buntsandstein als Bezugsniveau (Top Ca3)  
(Numerierung vgl. Abb. 3 ; B6, B8 vgl. KULICK et al. 1984)



Bezeichnung der Bohrung (HÖLTING et al., 1974)	Lage	Koordinaten x y	Gesamtmächtigkeit (m) aller Zech- stein- serien T3-Ca1	der Evapo- ritho- rizonte
3; Berndorf	Gembecker Sporn S; ca. 3 km W Westheimer Ab- bruch (W.A.)	349214 568658	58	-
5; Ober- Waroldern	ca. 9 km S Gem- beck; 2 km S Twiste (B 6); ca. 3 km E W.A.	349874 568514	94	20 (T3,T2)
13; Neudorf	ca. 6 km E Er- linghausen; 3 km E W.A.	359802 570211	>144	48 (A2, T2A)

Die Bohrprofile und die Angaben der geologischen Karte weisen für das untersuchte Areal auf folgende Entwicklung hin:

Die Adorfer Bucht bildete zunächst ein nach N geöffnetes Randbecken mit einer Einschnürung im Bereich zwischen Heddinghausen und Marsberg. Ein schmaler Landrücken, welcher das Becken im E vom offenen Zechsteinmeer trennte, wird durch den Karbonausbiß bei Canstein und die Bohrung Gembeck E dokumentiert (Upländer Schwelle).

Die Bohrungen aus dem offenmarinen Raum östlich der Upländer Schwelle weisen Ablagerungsmächtigkeiten des Zechstein (Ca 1 - T 3) von 100 - 150 m auf. Diese Mächtigkeiten sind auch im Bereich der vermuteten nördlichen Mündung des Beckens zum offenen marinen Raum bei Heddinghausen gegeben. In der Beckenmitte ist die Basis des Zechstein bei 80 m Teufe (ab Oberkante T 3) noch nicht erreicht. Im Bereich der Silberkuhle wird das Basement bei ca. 70 m angetroffen. In Richtung Upländer Schwelle steigt im Bereich der Bohrung 5 (Abb. 4) das Basement bis auf 25 m unter Top T 3 auf, um von hier aus in Richtung E wieder auf 120 m

abzufallen (Bohrung B 6, Twiste).

Somit stellt sich das Becken im N-S-Schnitt zu Beginn der Zechsteintransgression als Bucht mit generell langsam nach S ansteigender Basis dar. Im Bereich Heddinghausen belegen die eng gesetzten Bohrungen einen starken Reliefunterschied des Basements mit raschem Ansteigen in Richtung des Bereichs von Canstein.

Das Relief des Basements dürfte maßgebend für die Ausbildung der untersten Zechsteinserie sein (vgl. Tab. 1). Sie setzt sich im Beckenbereich (Normalfazies) aus bituminösen Kalken zusammen. In Schwellenbereichen entwickelten sich massige Bryozoenriffe. So findet sich die mächtigste Ausbildung des Ca 1 - A 1 Ca (>80 m) im Bereich ausgeprägten Reliefunterschieds des Meeresbodens (Heddinghausen). Gleichzeitig dürfte die an dieser Stelle ausgebildete Beckeneinschnürung starke Strömungen hervorgerufen haben. Sie begünstigte die Saumriffbildung (Bryozoen) in diesem Bereich, wodurch die Tendenz zur Beckenabschnürung verstärkt wurde.

In den Randlagen des Beckens einschließlich der Upländer Schwelle wurden die Serien des Ca 1 und A 1 Ca nicht abgelagert.

Die Mächtigkeiten der Tonsteine und Evaporite des T 2 (Staufurtserie, Z 2) sind ebenfalls vom Paläorelief abhängig. Maximale Sedimentmächtigkeiten finden sich im Beckenzentrum. Die Sedimente indizieren die erweiterte Transgression des Zechsteinmeeres, nachdem zunächst epirogene Bewegungen am Ende der Ablagerung der Werra-Serie (Z 1) ein Trockenfallen des ganzen Areales verursachten (RICHTER-BERNBURG, 1955). Im Vasbecker Becken sind Evaporite nur für die Ablagerungszeit des T 2 nachgewiesen, während im offenen marinen Raum eine weitere Salinarserie folgt (T 3). Die Evaporite des Beckens bestehen ausschließlich aus Sulfaten, die sich im Beckeninneren konzentrieren (Bohrung Vasbeck, Silberkuhle 3; Gipsvorkommen "Pöhlen"). Die Rand- und Schwellenbereiche sind frei von Evaporiten.

Chloride wurden bislang nicht angetroffen. Jedoch können in die Tonsteine eingelagerte Karbonatbrekzien und Karbonat-Rauhwacken als Auslaugungsrückstände von Chloridpräzipitaten gedeutet werden.

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, verfüllen die Ablagerungen des T 2 das Becken weitgehend. Somit transgredieren die nachfolgenden Serien auf eine Peneplain, deren Niveau mit Abschluß des T 2 bereits die Höhe der Upländer Schwelle erreichte. Für die folgenden Serien nimmt der Grad der Abschnürung des Ablagerungsraumes ab. Die Sedimente sind dementsprechend frei von Evaporiten, jedoch reich an Dolomit. Ein Sabkha-artiges Milieu entwickelt sich (KINSMAN, 1969).

Die Schichten der Leine-Serie (Z 3) sind schließlich von außerordentlicher Horizontbeständigkeit. Sie setzen als erneute Transgression mit roten Peliten ein, deren Mächtigkeit im Untersuchungsbereich bis 13 m erreicht (T 3). Auf sie folgen wiederum Kalke (Ca 3).

Die Zechstein-Sedimente werden schließlich von der Aller-Serie abgeschlossen. Sie ist in nur geringer Mächtigkeit ausgebildet und nur unpräzise vom darauffolgenden Unteren Buntsandstein abzugrenzen. Beide sind sandig bis tonig (Grenzsande) und erreichen eine Gesamtmächtigkeit von 20 m.

Das Verbreitungsgebiet und die Mächtigkeiten dieses Sediments scheinen die Geometrie des Beckens nachzuzeichnen. Als Ursache der Anlage und Verbreitung der Grenzsande kommen in Frage:

- Paläorelief
- Kompaktion
- Tektonik.

Gegen die Annahme der Verfüllung eines Paläoreliefs spricht die außerordentliche Horizontbeständigkeit des unterlagernden Ca 3. Dieser Befund widerlegt außerdem die Annahme der Kompaktion der im Beckeninneren mächtiger ausgebildeten Sedimente. Gegen die Kompaktionstheorie sprechen auch die wiederholten Emersionsphasen im Zechsteinzyklus mit entsprechender Lithifizierung der

Sedimente während dieser Zeiten. Somit ist auch nicht mit der Austreibung von größeren Volumina von Porenwässern durch Kompaktion bei späteren Prozessen zu rechnen.

Vielmehr scheint es im Verlauf der Buntsandstein-Zeit zur tektonisch bedingten Absenkung des Beckens bzw. der Heraushebung der die Beckenumrandung bildenden Härtlingszüge gekommen zu sein. Somit wäre Buntsandstein zwar über dem gesamten Untersuchungsraum abgelagert, jedoch nur im Beckenzentrum überliefert.

#### 4.3 Tektonischer Rahmen, tektonische Entwicklung

Die Tektonik des Arbeitsgebietes wird vom Westheimer Abbruch bestimmt. Diese steil nach E einfallende Abschiebung erstreckt sich in N-S-Richtung über ca. 40 km. Sie wird von einer Vielzahl mehr oder weniger parallel verlaufender Störungen begleitet. Als maximaler vertikaler Versetzungsbetrag wurden bei Westheim 120 m ermittelt. Bei Gembeck überschreitet der Versetzungsbetrag noch deutlich 70 m. Sowohl nach N als auch nach S nimmt die Sprunghöhe auf nicht mehr feststellbare Beträge ab.

Nach STILLE (1902) fanden die Hauptbewegungen längs des Westheimer Abbruches bereits präkretazisch statt. Eine Reaktivierung des Systems erfolgte mehrfach während des Tertiärs (STILLE, 1904; SCHRIEL, 1954).

Zwischen dem Westheimer Abbruch und dem Ostrand des Rheinischen Schiefergebirges tritt ein weiteres Störungssystem auf, in welchem vor allem die 150°-Richtung dominiert. Hierbei handelt es sich um die Durchpausung der das Rheinische Schiefergebirge querenden a-c-Richtung. Untergeordnet ist auch die 60°-Richtung (b-c) sowie Modifikationen durch das Ineinanderlaufen der drei Systeme ausgebildet. Im Bereich der Störungen kommen häufig Quarze mit Flüssigkeitseinschlüssen vor.

Die im Gelände ausbeißenden Schichtgrenzen Zechstein-Buntsandstein sind i.d.R. durch Störungslinien gekennzeichnet, wobei

jedoch die Sprunghöhen meist nur wenige m erreichen. Da nachfolgend zu zeigen sein wird, daß einer der Parameter für die epigenetische Stoffüberprägung der Karbonate der Versetzungsbetrag einer Verwerfung ist, wurden solche mit signifikantem Versatz aus den geologischen Karten kompiliert (Abb. 5). Als einfaches Quantifizierungsmaß eignet sich an der Grenze Zechstein-Buntsandstein das Kriterium der Erhaltung der Grenzsande. Sind diese am Übergang Zechstein-Buntsandstein beiderseits einer Störung erhalten, so kann kein hoher Versetzungsbetrag vorliegen (vgl. Tab. 1, Schichtabfolge). Abb. 5 zeigt, daß außerhalb des Westheimer Abbruches nur in wenigen Bereichen des Südaareales höhere Versetzungsbeträge festzustellen sind. Sie konzentrieren sich in umfassenderem Verbund innerhalb des Vasbecker Beckens auf die Bereiche Zollhaus und Heddinghausen - Vasbeck. Im Umfeld von Störungen mit höheren Versetzungsbeträgen weisen die Karbonate Pseudomorphosen nach Salz *auf*. (NaCl?, Abb. 6, 7).

#### 4.4 Mineralisationen

Das Arbeitsgebiet zeichnet sich durch eine Reihe von Erzvorkommen aus, die z.T. belegt sind (KIPPER, 1908; KRAUSE, 1971), z.T. im Rahmen der Untersuchungen festgestellt wurden. Grundsätzlich zu unterscheiden sind Vererzungen in Tonstein und Mergeln von solchen in Karbonaten.

Vererzter Kieselschiefer wurde bei Marsberg abgebaut. Er ist mit Sulfiden von Cu, Zn, Pb, As und Sb mineralisiert (BODEN, 1912; HANDZIG, 1925; HEIN & SCHAEFFER, 1983; STRIBRNY et al., 1988; GRUPE & PAECKELMANN, 1936). Von untergeordneter Bedeutung sind Vererzungen des Kupfermergels im Zechstein 1 und im Salzton des Zechstein 2 (BEHREND & STAESCHE, 1930; SAUER, 1964; STAESCHE, 1930; GRUPE & PAECKELMANN, 1936). Auch bei diesen Mineralisationen herrscht überwiegend sulfidisch gebundenes Kupfer vor.

Die Vererzungen und geochemischen Anomalien der Zechsteinkarbonate sind ausschließlich an den Z 3, also die oberste Zech-

Abb. 5: Halbquantitative Erfassung von Versetzungsbeträgen;  
 hervorgehoben: Versetzungsbeträge > 20 m  
 (Ausfall der Grenzsande)

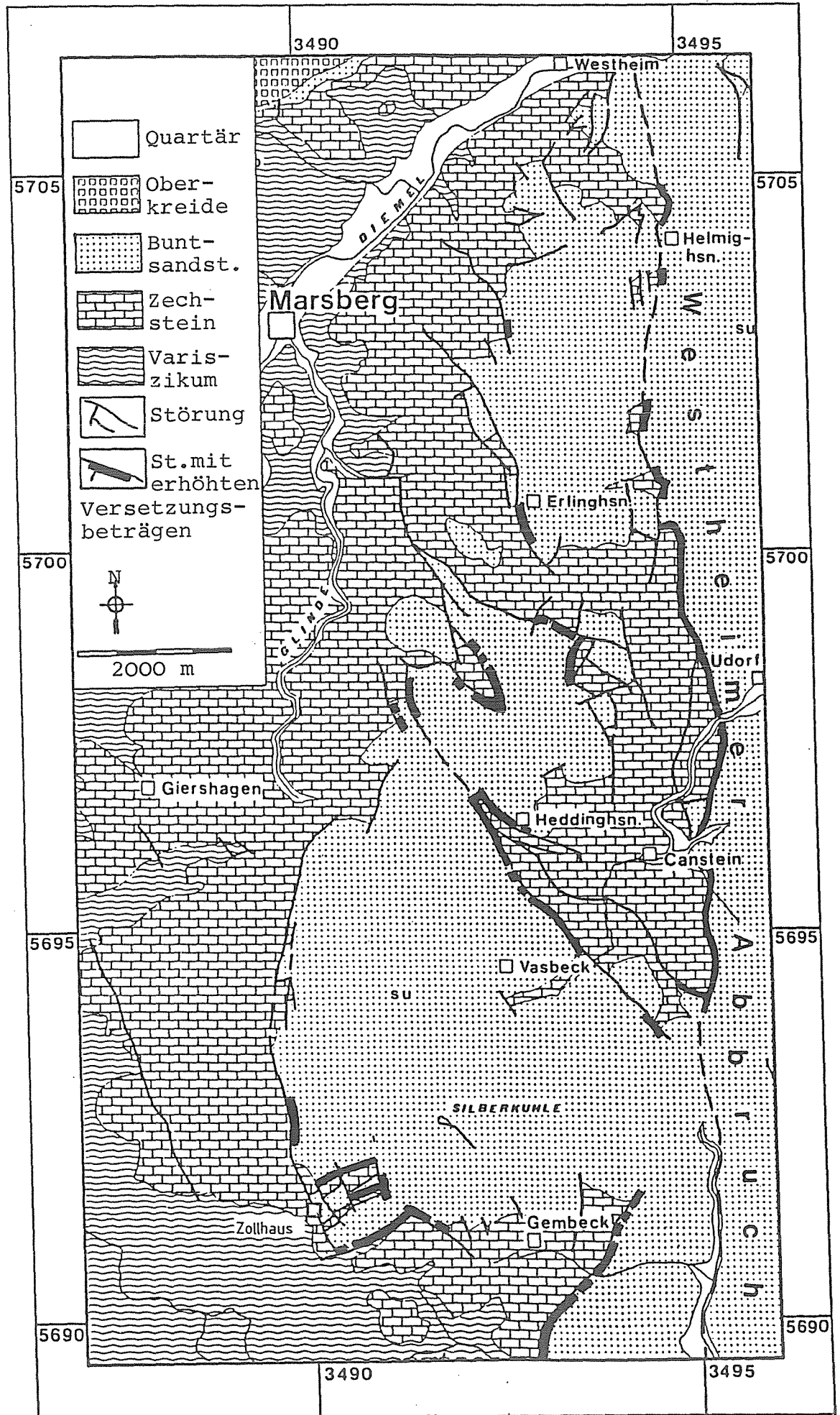




Abb. 6

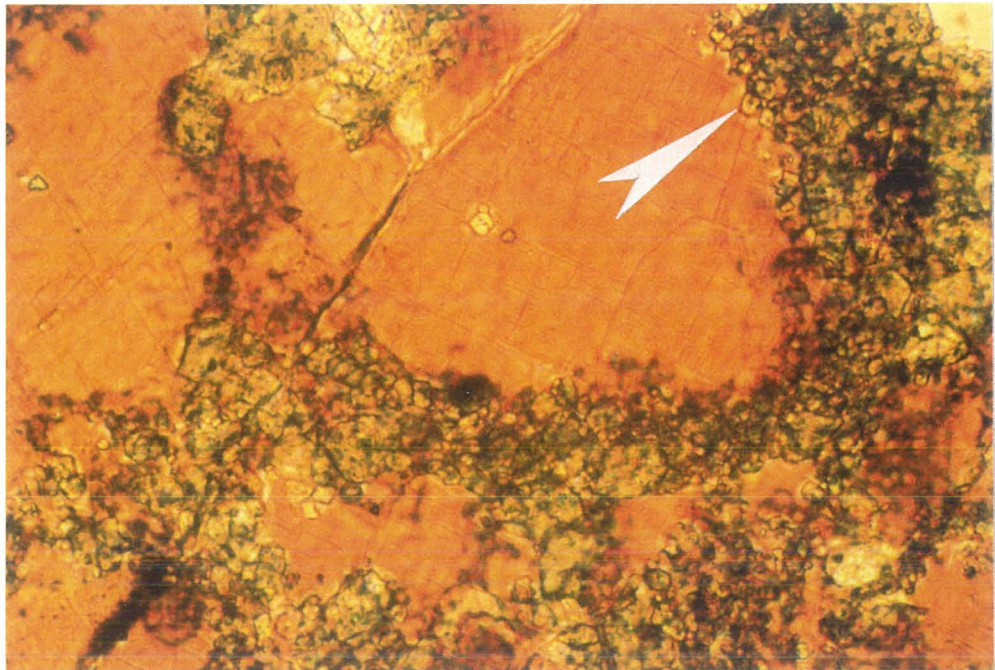


Abb. 7

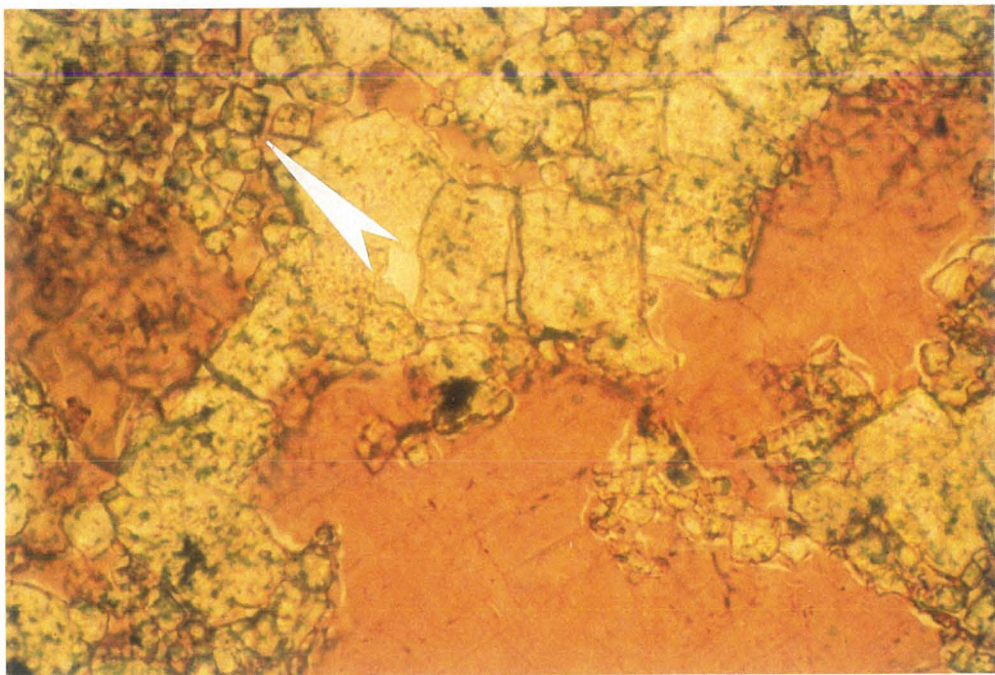
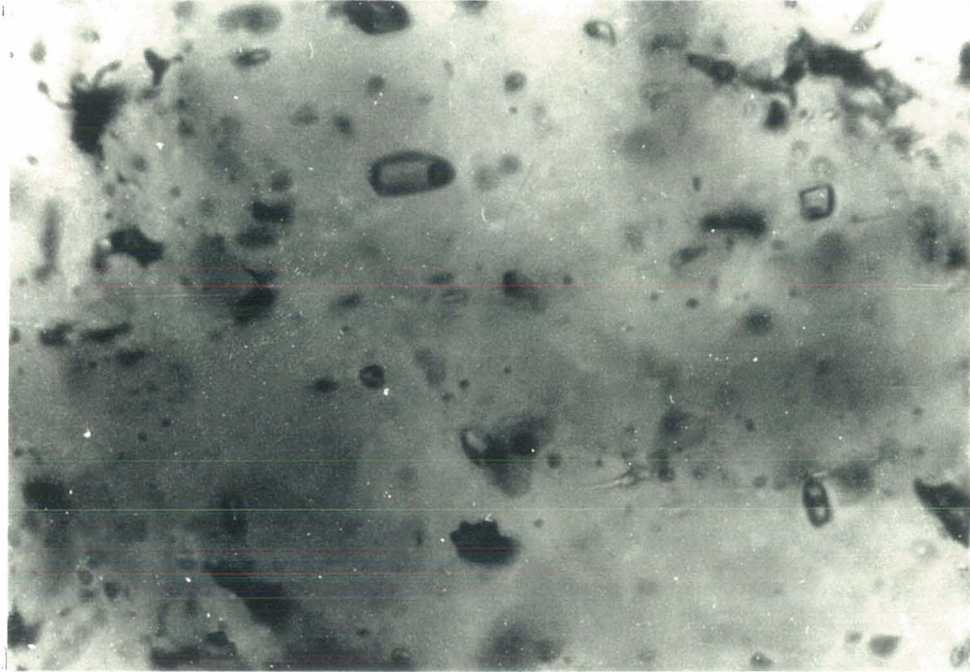


Abb. 6,7: Karbonat aus Störungsbereich Canstein S; Kalk mit orthogonalen Spaltrissen; Dolomit mit subquadratischen Querschnitten als Pseudomorphosen nach NaCl (?; vgl. Pfeile); außerhalb Störungen tritt diese Erscheinung nicht auf (Vergrößerung 250x).



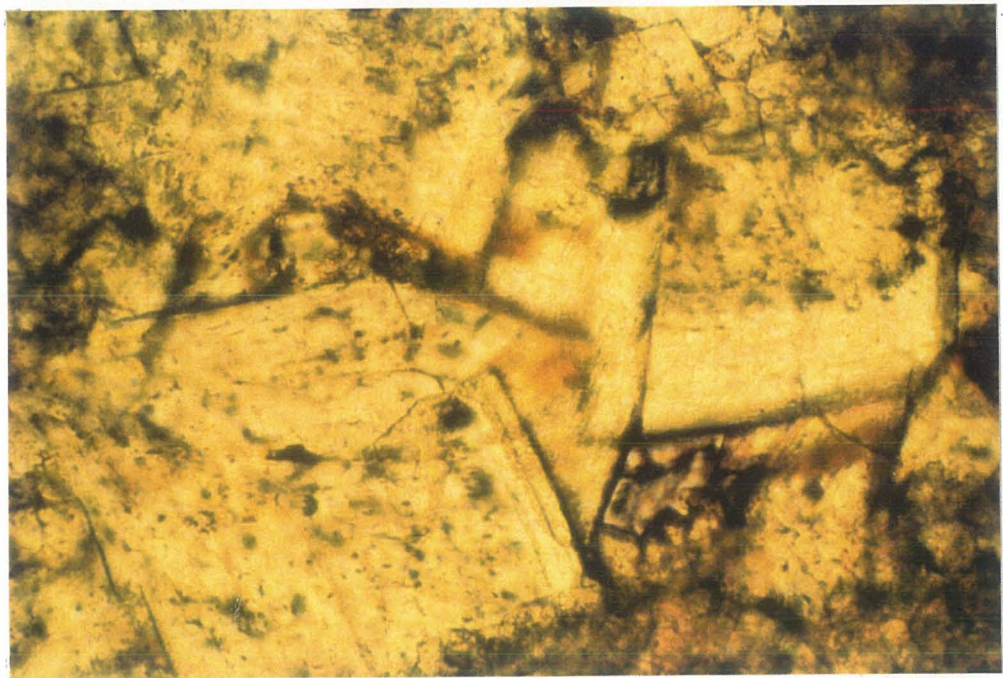
Abb. 8



1 cm = 10  $\mu$ m

Flüssigkeitseinschlüsse in (hypidiomorphem) Quarz  
aus Störungszone im Bereich Silberkuhle

Abb. 9



"Saddle dolomite" (?) aus dem Vererzungsbereich  
Silberkuhle (Vergr. 160 x)

steineinheit, gebunden. Eine Auflistung der Lokalitäten inklusive Mineralinhalt findet sich in Tab. 2.

Tab. 2: Vererzte Lokalitäten im Bereich des Vasbecker Beckens und deren Mineralinhalt (aus BLOCK, 1986)

Lokalität	Lithofazies	Erzminerale	Art der Vererzung	Störungsrichtung
1. "Glockenrücken" bei Udorf	Kalke (?)	Bleiglasur- und Galmeierze	Imprägnation, Kluft	N-S (rheinisch, eggisch) NW-SE (herzynisch)
2. SW'Heddinghausen	Kalke	PbS, ZnS, Galmei ( $\text{ZnCO}_3$ ), 21,8 % Zn	Kluft	NW-SE (herzynisch)
3. Zollhaus W'Gembeck	Kalke über Dolomiten	? 11,9 % Zn, 0,7 % Pb	Störung Ca3 gegen su, Kluft	NW-SE (herzynisch) NE-SE (variszisch)
4. "Auf dem Köppel" E'Gembeck	Kalke über Dolomiten	? 5,4 % Zn +/- Pb, Cu	Kluft	N-S (rheinisch) E-W
5. "Silberkuhle" SSW'Gembeck	Kalke	PbS, Galmei ( $\text{ZnCO}_3$ ) 27,3-39,5 % Zn	Störung, Kluft metasomatisch Imprägnation	NW-SE (herzynisch) NE-SW (variszisch)

Als einzige größere Mineralisation im Zechstein ist die Matthias-Grube bei Vasbeck (Silberkuhle) hervorzuheben. Hier sind Kalk und Dolomit des Z 3 vererzt. Das Karbonat durchstößt schollenartig den Buntsandstein. Der Bereich der Randverwerfungen ist wiederum durch Pseudomorphosen von Dolomit nach NaCl(?) gekennzeichnet. Außerdem finden sich zahlreiche hypidiomorphe Quarze mit Flüssigkeitseinschlüssen (Abb. 8). Der Modalwert aus ca. 200 Messungen der Homogenisierungstemperatur liegt bei 160° C. Diese relativ hohen Temperaturen lassen für das Nebengestein die Ausbildung von "saddle dolomite" erwarten (RADKE & MATHIS, 1980). Tatsächlich finden sich diese Überprägungen nur sehr undeutlich (Abb. 9) und äußerst selten. Eine thermische Beeinflussung des Nebengesteins hat hiernach kaum stattgefunden. Der Zusammenhang zur Vererzung der Silberkuhle bleibt fraglich, zumal auch andere

Störungszonen des Areales durch Quarze mit Flüssigkeitseinschlüssen belegt sind (z.B. Zollhaus), ohne daß Vererzungen vorliegen. Die Hauptmineralisation der Silberkuhle besteht aus Galmei; daneben treten auch Cerussit, untergeordnet Bleiglanz, Pyrit und Strontianit auf. Einige zusätzliche Angaben zum Auftreten der Vererzung sind Abb. 10a-d beigelegt.

SCHRIEL (1954) geht von einer epigenetischen Platznahme der erzführenden Lösungen während des Jungtertiärs aus. Das Vererzungsmaximum wird durch eine mit 150° streichende Störung kontrolliert, wobei die Karbonate mit  $\text{ZnCO}_3$  imprägniert sind. Nach KIPPER (1908) nimmt der Vererzungsgrad mit der Entfernung von den Klüften ab. Z.T. tritt auch PbS auf. Bevorzugt vererzt sind Gesteinshohlräume, wie z.B. die Poren der Röhrchenkalke.

#### 4.5 Methodik

##### 4.5.1 Probennahme, Analytik

Zur Ansprache der geochemischen Anomalien im Zechstein wurden 1466 Karbonat-Proben exakt lokalisiert entnommen, wobei sich folgende Aufteilung ergab:

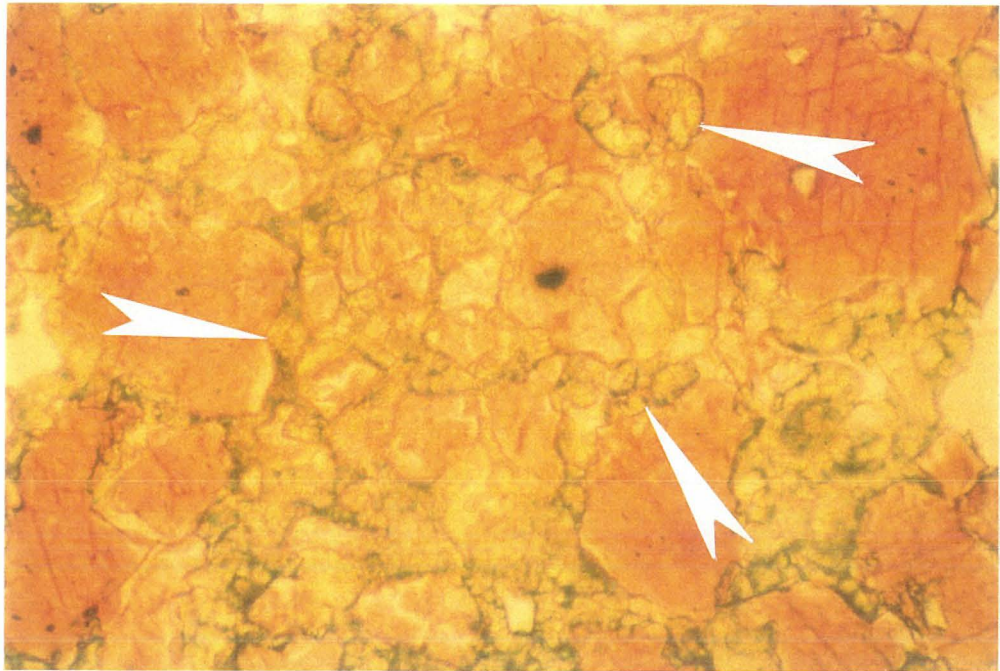
- Zechstein 1 (Z 1) - 174 Proben
- Zechstein 2 (Z 2) - 102 Proben
- Zechstein 3 (Z 3) - 1190 Proben.

Die Verteilung der Probennahmeareale ist Abb. 11a (Kalk) und 11b (Dolomit) zu entnehmen.

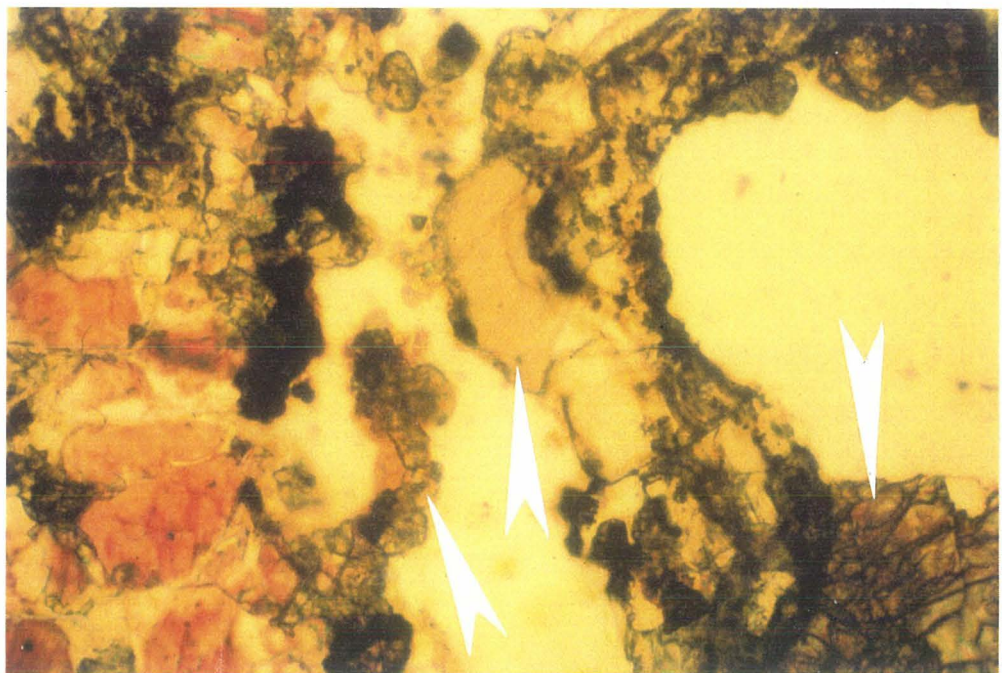
Die Konzentrierung der Untersuchungen auf den Z 3 beruht auf dem Befund, wonach die bekannten Mineralisationen an diese Einheit gebunden sind. Die geochemischen Untersuchungen beschränken sich auf Festgesteinsproben. Im Gegensatz zu Böden und Bachsedimenten ermöglichen sie eine exakte Zuordnung der räumlichen und z.T. zeitlichen Elementverteilung. Voraussetzung hierfür ist selbstverständlich die definierte Entnahme frischen Festgesteinsmaterials.



Abb. 10 a - d: Vererzungen der Silberkuhle

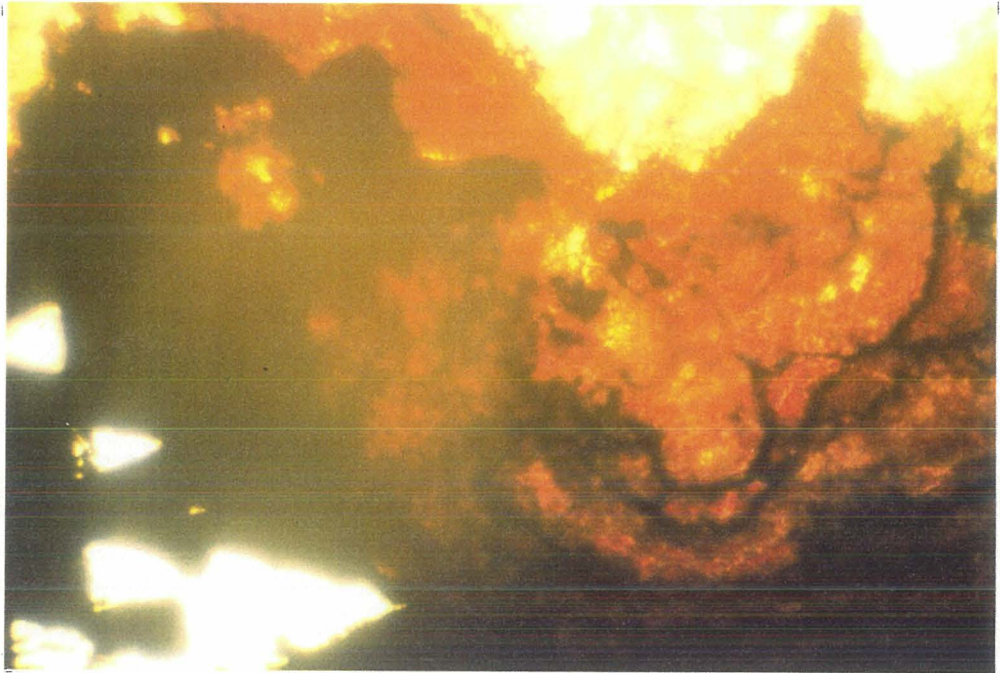


a: Zn-Karbonat (Pfeile) auf Korngrenzen und als Hohlraumfüllungen in gleichkörnigem, grobkristallinem Kalk (Vergr. 160x)

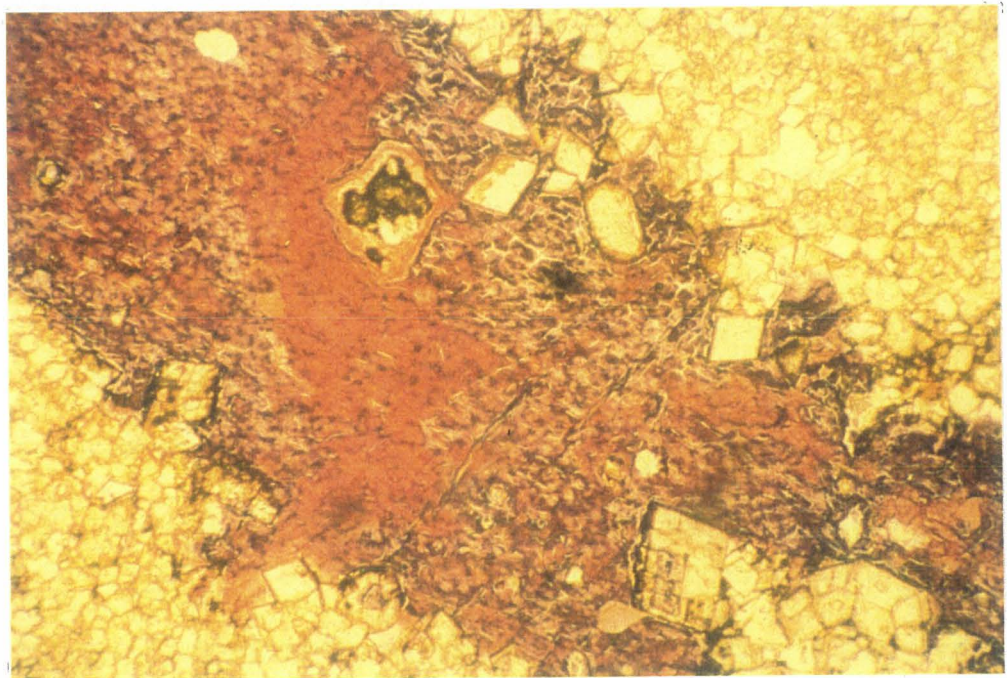


b: Zn-Karbonat (grau-braun) und Pb-Karbonat (rot-braun, rechts unten) in Kalk (rötlich; Vergr. 160x)





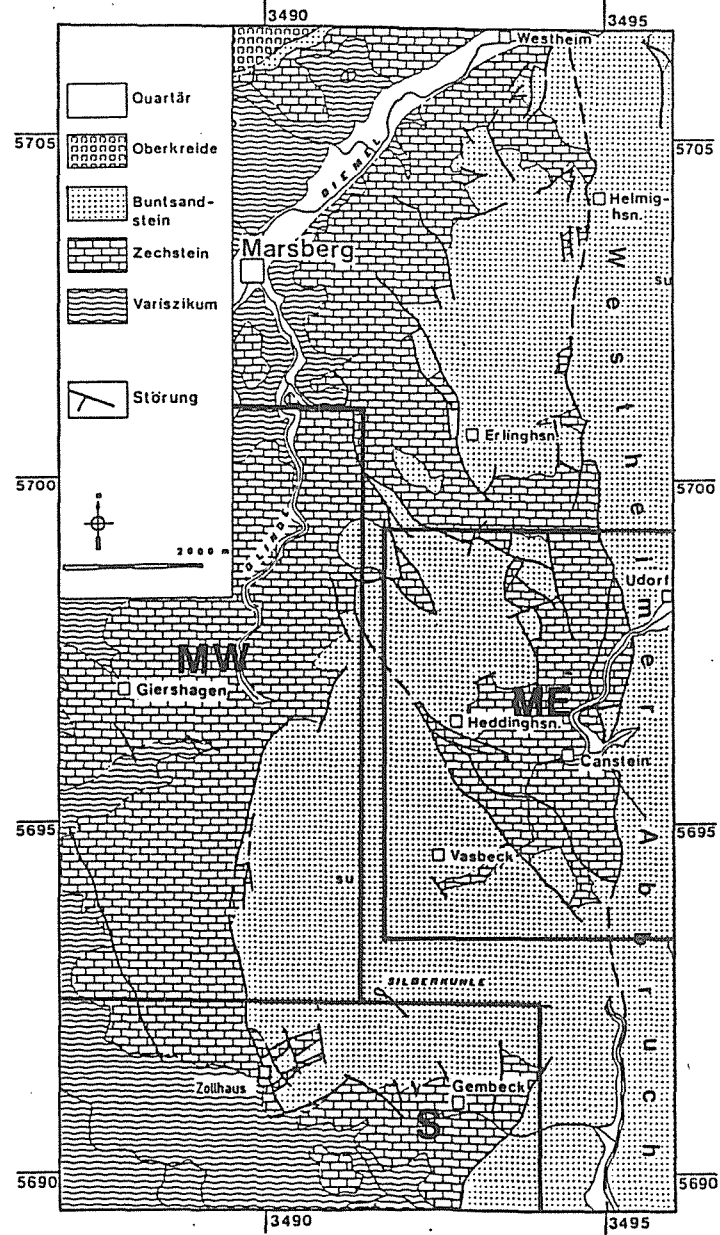
c: Bleikarbonat und Bleiglanz (dreieckige Ausbrüche, opak; Vergr. 250 x)



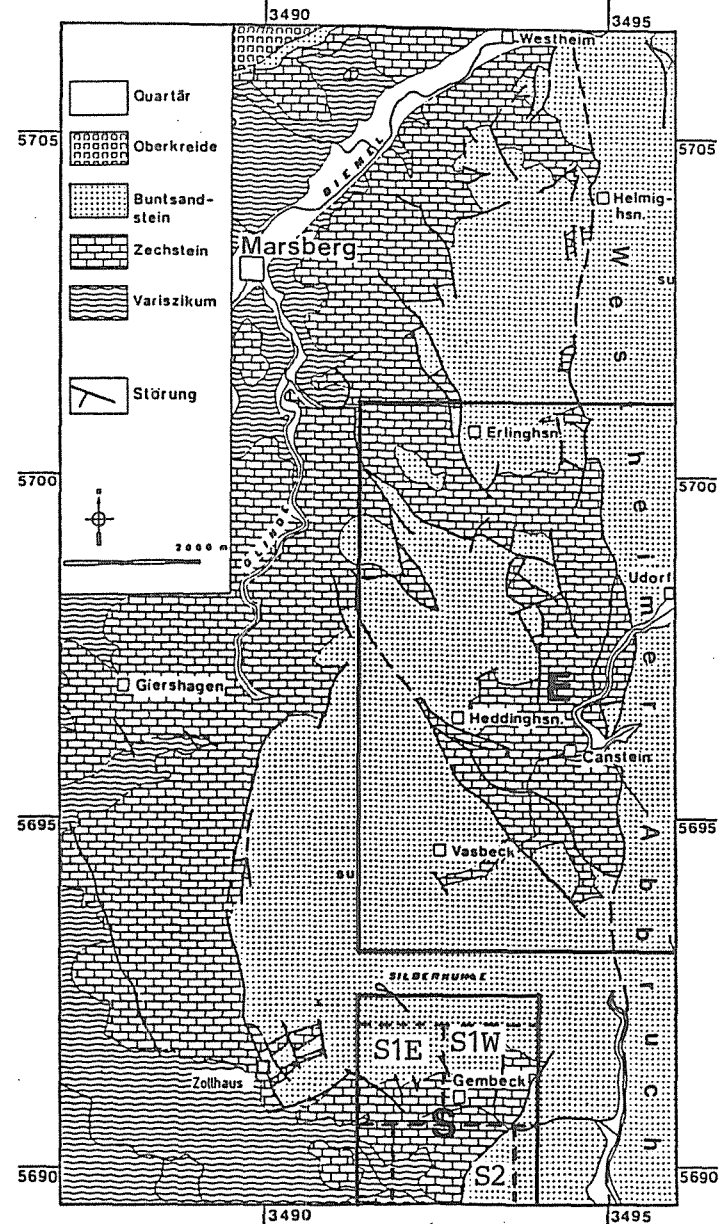
d: Kalzit (violett, eisenschüssig) in Dolomit; auf Korngrenzen des Dolomit Fe-Oxid-Hydroxid; irregulärer Hohlraum im Kalk mit kolloidaler ZnS (Vergr. 160 x)

Abb. 11: Einteilung in Areale

a) Probennahmegebiet Kalk



b) Probennahmegebiet Dolomit



Tab. 3 (1 v. 2; aus BREITKREUZ, 1987)

Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen zwischen Lesestein- und Aufschlußproben der untersuchten Zechstein 3 (Ca 3) -Kalke und -Dolomite aus erzfernen Bereichen. Hochsignifikante Extremwerte wurden mit dem NALIMOV-Test entfernt.  
In Klammern: Anzahl der verrechneten Meßwerte.

## a) Zechstein 3 Ca 3) -Kalke

	Lesestein-Proben (264 Proben)			Aufschluß-Proben (158 Proben)		
	Mittel- wert	Standard- abweichung		Mittel- wert	Standard- abweichung	
Karbonat-						
Gehalt (Gew.-%)	99.3	.45	(245)	99.2	.53	(147)
Calcit (Gew.-%)	100	.00	(166)	100.0	.00	(106)
Ca (Gew.-%)	39.7	1.90	(258)	38.6	2.3	(151)
Mg (ppm)	1270	445	(226)	1680	672	(118)
Sr (ppm)	159	68	(220)	147	48	(156)
Fe (ppm)	547	229	(250)	717	57	(142)
Mn (ppm)	909	429	(250)	1400	557	(143)
K (ppm)	44	33	(190)	44	39	(117)
Na (ppm)	77	48	(245)	87	47	(152)
Zn (ppm)	48	42	(234)	55	39	(146)
Cd (ppm)	2.0	1.1	(244)	1.8	1.0	(155)
Cu (ppm)	6.0	4.8	(226)	8.7	7.7	(138)
Ni (ppm)	4.2	1.8	(243)	5.1	3.3	(153)
Co (ppm)	2.0	1.1	(250)	2.9	2.0	(146)
Pb (ppm)	36	24	(244)	31	19	(142)
Ba (ppm)	46	42	(249)	36	32	(150)
As (ppm)	12	5.1	(202)	15	5.6	(135)
V (ppm)	3.8	1.1	(188)	4.2	1.4	(128)
Fe/Mn	.65	.27	(253)	.52	.17	(154)



Tab. 3 (Fortsetzung; 2 v. 2; aus BREITKREUZ, 1987)

## b) Zechstein 3 (Ca 3) -Dolomite

	Lesestein-Proben (353 Proben)			Aufschluß-Proben (226 Proben)		
	Mittel- wert	Standard- abweichung		Mittel- wert	Standard- abweichung	
Karbonat-						
Gehalt (Gew.-%)	98.9	.62	(340)	98.9	.54	(207)
Calcit (Gew.-%)	2.7	2.3	(307)	2.4	2.8	(191)
Ca (Gew.-%)	22.2	1.3	(336)	22.7	1.6	(222)
Mg (Gew.-%)	13.0	1.9	(351)	11.0	3.1	(226)
Sr (ppm)	43	14	(341)	54	20	(211)
Fe (ppm)	3400	1370	(345)	2920	1240	(220)
Mn (ppm)	3900	144	(351)	3700	1300	(225)
K (ppm)	53	42	(306)	63	45	(202)
Na (ppm)	229	89	(343)	232	104	(222)
Zn (ppm)	165	147	(328)	131	94	(196)
Cd (ppm)	1.9	.67	(341)	2.0	.81	(199)
Cu (ppm)	8.5	8.2	(300)	8.0	6.3	(190)
Ni (ppm)	9.1	2.5	(345)	10	3.8	(221)
Co (ppm)	7.1	2.0	(346)	8.7	3.3	(223)
Pb (ppm)	23	11	(321)	31	17	(199)
Ba (ppm)	79	57	(347)	81	77	(220)
As (ppm)	18	6.5	(346)	16	6.8	(187)
V (ppm)	6.9	1.7	(343)	6.0	1.6	(186)
Fe/Mn	.93	.35	(347)	.86	.38	(225)

Tab. 4:

Vergleich von Elementgehalten zwischen Lesesteinen (L) und anstehendem Material (P) des Zechstein 3 mittels P- und t- Tests (aus BLOCK, 1986; Erläuterungen vgl. folgende Seite)

	Fazies 1-P (73)	Fazies 2-P (13)	Fazies 3-P (22)	Fazies 4-P (103)	Fazies 8-P (11)	Fazies 10-P (25)
	Fazies 1-L (59)	Fazies 2-L (52)	Fazies 3-L (92)	Fazies 4-L (50)	Fazies 8-L (30)	Fazies 10-L (72)
	A H S W	A H S W	A H S W	A H S W	A H S W	A H S W
Ges-K	2 1 1 1	1 1 1 1	2 1 1 1	4 4 1 2	2 2 2 2	1 1 1 1
Ca%	3 3 1 1	1 3 1 1	1 2 2 2	2 2 2 3	1 4 4 2	1 1 4 4
Fe	4 3 4 3	2 1 1 2	1 4 4 1	1 1 1 1	1 1 1 4	4 3 3 3
K	2 4 3 3	1 1 1 2	2 1 1 1	2 1 1 1	1 1 2 3	2 2 1 2
Mn	4 4 4 4	1 1 1 4	3 3 4 3	1 1 1 3	1 1 1 2	2 2 2 2
Na	1 1 1 1	4 4 4 4	2 1 1 4	1 1 1 4	1 1 1 2	1 1 1 1
Sr	4 1 2 2	1 1 1 1	2 2 1 1	4 3 3 3	4 4 4 4	1 1 1 4
Ba	1 1 1 4	2 2 1 2	2 1 1 1	2 4 1 4	2 2 2 2	1 4 1 4
Zn	1 4 2 2	2 2 2 1	2 1 3 4	1 1 1 2	1 1 1 2	2 1 1 2
Cu	2 4 4 3	3 4 4 4	1 4 4 1	3 4 4 4	2 2 2 2	2 1 3 4
Ni	4 4 4 4	4 4 4 4	1 1 1 1	3 3 3 3	3 3 3 3	3 3 3 3
Co	4 4 4 4	1 2 2 2	1 4 4 1	3 4 3 4	3 3 3 4	4 1 1 4
Pb	2 1 2 3	1 1 1 1	2 1 1 2	2 4 3 3	2 1 1 1	2 1 1 1
B	4 4 4 4	4 4 4 4	4 4 4 4	4 4 4 4	4 4 4 4	1 2 1 2
As	3 4 4 3	1 1 1 1	1 1 1 1	3 3 3 3	1 1 2 2	2 2 1 2
V	2 4 4 4	2 1 4 4	2 2 1 2	3 3 3 4	2 1 1 1	2 1 1 1
Cd	1 1 1 1	1 1 1 1	2 2 1 1	1 1 1 3	2 1 1 2	1 1 1 1
Fe/Mn	1 1 1 1	4 3 3 3	4 3 3 3	1 1 1 4	1 1 1 4	1 1 1 4

## Tab. 4 - Erläuterungen

## Faziestypen:

- Plattenkalk 1
- Röhrchenkalk 2
- Globolithkalk 3
- Plattendolomit 4
- "Dedolomit" 5
- Röhrchendolomit 8
- Globolithdolomit 10

## Probenkennzeichnung:

- P: Profilproben (anstehend)
- L: Lesesteinproben
- in Klammern: Anzahl der verglichenen Proben

## Extremwertbehandlung:

- A: alle Proben verglichen
- H: vor dem Vergleich hochsignifikante Extremwerte entfernt
- S: signifikante Extremwerte entfernt
- W: wahrscheinliche Extremwerte entfernt

## Entscheid der P- und t- Tests

- 1: Unterschied zwischen Standardabweichungen und Mittelwerten ist nicht feststellbar
- 2: Unterschied zwischen den Standardabweichungen ist feststellbar. Ein Unterschied zwischen den Mittelwerten ist nicht feststellbar
- 3: Unterschied zwischen den Standardabweichungen ist nicht feststellbar. Ein Unterschied zwischen den Mittelwerten ist feststellbar
- 4: Unterschied zwischen Standardabweichungen und Mittelwerten ist feststellbar

Im Gegensatz zur Beprobung von Bachsedimenten und Böden können jedoch bei der Festgesteinsgeochemie nur unter günstigen Bedingungen ein festes Raster bzw. die Probenabstände eingehalten werden. Vielmehr muß sich die Probennahme nach den z.T. sehr weitgestreuten Aushissen und nach der Materialbeschaffenheit richten. Auf Grund der mangelhaften Proben-Belegungsdichte ist daher oft die Modellierung von Vererzungsabläufen in einem Areal nicht mehr möglich.

Unter dem Aspekt der Erweiterung des Probennetzes wurde die Vergleichbarkeit der Analysenresultate von Lesesteinen definierter stratigraphischer Zuordnung mit Material aus dem Anstehenden getestet. Als statistische Verfahren wurden der F- und t-Test nach einer vorherigen Extremwertbereinigung verwandt (DOERFFEL, 1984; KAISER & MÜHLBACHER, 1983). Im Falle der Zechsteinkarbonate treten hinsichtlich der Vererzungselemente zwischen Lesesteinen und Anstehendem keine Unterschiede auf (Vergleichsbasis: 422 Kalke, 579 Dolomite; BREITKREUZ, 1987; Tab. 3).

Ein ähnlicher Vergleich wurde sehr eingehend von BLOCK (1986) für die verschiedenen Faziestypen des Z 3 vorgenommen. Neben der Faziesausbildung wird hierbei noch unterschieden zwischen Proben aus dem Anstehenden, Lesesteinmaterial, Dolomit, Kalk und Dedolomit. Die von BLOCK durchgeführten Tests belegen die Ähnlichkeit der Elementcharakteristik von Faziestypen des Kalkes mit den entsprechenden in dolomitischer Form (standardisierte Daten). Ebenso sind gute Vergleichbarkeiten der verschiedenen Faziestypen untereinander hinsichtlich ihrer Elementgehalte gegeben (Ausnahme: Dedolomit; Tab. 4).

Jede Probe wurde röntgenographisch auf ihre mineralogische Zusammensetzung geprüft (Philips Röntgendiffraktometer PW 1730/10 mit Probenwechsler). Besonderes Augenmerk galt der halbquantitativen Bestimmung von Kalk und Dolomitanteilen in den Proben (GULBRANDSEN, 1960; GENSMER & WEISS, 1980).

Die chemische Analytik des Probenmaterials wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie vorgenommen (induktiv gekoppeltes

Plasma mit optischer Detektion (ICP-OES)). Zur Verfügung stand ein Sequenzgerät der Firma ARL (Typ 3520), das auf Grund des Argon-gespülten Vakuummonochromators auch den Nachweis im UV-Bereich erlaubt.

Die Karbonate führen z.T. nur sehr geringe Schwermetall-Gehalte, deren Meßsignal wenig oberhalb der Nulllösung liegt. Zur Vermeidung von Meßfehlern, vor allem auf Grund der Nulldrift, aber auch des Referenzsignals der synthetischen Vergleichslösung (Topplösung) wurden spätestens nach der Messung von 8 Proben sowohl die Null- als auch die Topplösung gemessen. Die Meßsignale werden unmittelbar auf Diskette transferiert.

Mittels eines Rechnerprogrammes werden die Gerätedriften an Hand der Zwischenstandards korrigiert und die Gehalte der Gesteinsproben berechnet. Alle ICP-bezogenen Rechnerprogramme wurden am Geol. Inst. der TU Braunschweig entwickelt (Programmierung: Bähge, Feldtmann, Harz, Pahl & Pahl, Reutter).

Zur Vermeidung von "pile-up"-Effekten durch Linieninterferenzen wurden besonders kritische Elemente, wie z.B. Cd und V, auf 2 Kanälen gemessen. Das Meßverfahren ist mit internationalen Referenzmaterialien verifiziert (SARM, BCR, ASV; ABBEY, 1984).

Ausgehend von den Ergebnissen geochemischer Voruntersuchungen im unmittelbaren Umfeld der Mineralisation Silberkuhle und einzelner Mineralfundpunkte wurden zunächst die Elemente definiert, welche als Indikatoren für geochemische Anomalien in Frage kommen.

Eine Reihe dieser Elemente läßt mehrdeutige Interpretationen zu. Um einzelne Elementgehalte eindeutig als vererzungsbezogene Indikatoren ansprechen zu können, ist daher die Messung eines umfangreichen Elementspektrums notwendig. Folgende Elemente wurden analysiert:

- Karbonatgebundene Elemente: Ca, Mg, Sr; Mn.

- Diageneseindikatoren: Sr (FLÜGEL & WEDEPOHL, 1967; KINSMAN, 1969; BAUSCH, 1965, 1968; VEIZER et al., 1971; VEIZER & TURAN, 1974);  
Fe, Mn (KRAUSKOPF, 1957; GARRELS & CHRIST, 1965; STUMM & MORGAN, 1981).
- Tongebundene Elemente: K, V, Mg, Na, Fe, Sr; Buntmetalle (überwiegend adsorptive Bindung; z.B. WEDEPOHL, 1960; FÖRSTNER & MÜLLER, 1974).
- Vererzungsindikatoren: Fe, Mn, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Pb, As, V.

Neben den Spurenelementen wurden Homogenisierungstemperaturen von Flüssigkeitseinschlüssen an Quarzen untersucht. (Modalwert der Messungen: 160° C). Da jedoch Temperaturvariationen nicht als maßgebend für das diskutierte Vererzungsschema zu betrachten sind, wird auf den Themenkreis der FI nicht weiter eingegangen.

#### 4.5.2 Statistische Methoden

Die Häufigkeitsverteilung von Elementen in einem homogenen Gesteinskomplex einer bestimmten Lokalität bzw. einer stratigraphischen Provenienz ist in der Regel normal (Gauß'sche Verteilung) bzw. log-normal. In der Folge geochemischer Prozesse werden jedoch diese Verteilungen überprägt.

Da statistische Verfahren ganz überwiegend Datensätze mit Normalverteilung voraussetzen, muß zunächst das Verteilungsmuster überprüft werden. Dies erfolgt routinemäßig mit dem Chi-Quadrat-Test.

Von äußerst weitreichender Bedeutung für die Interpretation geochemischer Daten ist die anschließende Klassifizierung von Extremwerten einer Datenpopulation. Hierbei werden die Einzeldaten einer Population zunächst unter der Annahme des Vorliegens

einer Normalverteilung qualifiziert, wobei als Basisgrößen deren Mittelwert und Standardabweichung dienen. Als gängige Extremwert-Tests wurden in der vorliegenden Arbeit der Nalimov- und der Wilk-Shapiro-Test durchgeführt, wobei es sich beim ersten um ein einseitiges, beim letzten um ein zweiseitiges Verfahren handelt (KAISER & MÜHLBAUER, 1983). Beide Verfahren ergaben in mehreren Vergleichsläufen identische Resultate, so daß der einfacheren Übersichtlichkeit halber der Nalimov-Test vorgezogen wurde. Die numerisch sehr aufwendigen (iterativen) Prozeduren sind nur mit Rechnern durchzuführen.

Zahlreiche am Institut vorgenommene Arbeiten (z.B. THEYE, 1985; RAHNDERS, 1986; GOLL & REUPKE, 1989) weisen den Extremwerttest als grundlegende Voraussetzung für eine sinnvolle Interpretation geochemischer Daten aus. Die Bedeutung der Extremwertbetrachtung von Datensätzen war Ursache, die Ausgangsdaten in folgender Weise zu behandeln:

- a) Eliminierung der hochsignifikanten Extremwerte (HS E);
- b) Eliminierung aller Extremwerte (OE).

Vor der Extremwertbereinigung wurden die Datensätze teilweise logarithmiert.

Der Datensatz HSE ist frei von Analysenergebnissen erzhaltiger Proben, wie sie z.B. bei wenig auffälligen Verwachsungen mit Mineralisationen (Galmei) zur Untersuchung gelangen können. In aller Regel weisen jedoch die Datensätze HSE eine geringe Annäherung an die Normalverteilung auf und werden daher nur für wenige Meßgrößenvergleiche herangezogen.

Bei den Datensätzen OE sind auch wahrscheinliche Extremwerte entfernt, so daß z.B. nur die Meßwerte erhalten bleiben, welche den Background einer Lokalität charakterisieren. Da diese Daten i.d.R. normalverteilt sind, werden sie nachfolgend überwiegend für statistische Bearbeitungen herangezogen.

Die statistische Bearbeitung erfolgte mittels Rechnerprogrammen, die teils bei der BGR Hannover (KOTTRUP & REHDER, 1982), teils am Geol. Inst. der TU Braunschweig entwickelt wurden (Bäthge,

Reutter, Breitzkreuz, Pahl & Pahl, Harz & Feldtmann).

Das in die vorgelegten Untersuchungen einbezogene Datenmaterial umfaßt sowohl Kalk- als auch Dolomitproben. Beide Populationen unterscheiden sich selbstverständlich signifikant in vielen Spurenelementgehalten. Die Vergleichbarkeit beider Datengruppen wird über die Standardisierung erreicht. Die Standardisierung erfolgt nach

$$x_s = \frac{x - x_m}{s} \quad \text{mit:}$$

$x_s$  = standardisierter Wert

$x$  = Meßwert

$x_m$  = Mittelwert

$s$  = Standardabweichung.

Von besonderer Bedeutung für die Dateninterpretation sind Korrelationen, Cluster- und Faktorenanalyse. Die Aussage dieser Verfahren ist grundsätzlich abhängig vom Verteilungsmuster des Grunddatensatzes und der Repräsentativität des Datenmaterials. Die erforderliche (Gauß'sche) Normalverteilung war über die Extremwert-Bereinigung nach Nalimov gewährleistet. Die Repräsentativität wäre im vorliegenden Fall durch den Umfang der Populationen gegeben (ca. 1100 Proben).

Unter geologischem Aspekt wird jedoch die statistische Analyse über die gesamten Datensätze zu einem irrelevanten Pauschalresultat führen. Auf Grund geochemischer Überprägungen bei frühdiagenetischen und epigenetischen Prozessen sowie infolge fazieller Gegebenheiten sind vielmehr Unterpopulationen zu erwarten, deren Aussagen zu den geologischen Prozessen im Untersuchungsraum bei der Gesamtmittelung über alle Daten nicht zum Tragen kommen. Dies gilt insbesondere bei der Untersuchung großflächiger Areale, wie dies im vorliegenden Falle gegeben ist (150 km<sup>2</sup>).

Um aus den statistischen Analysen geologisch relevante Ergebnis-



se ableiten zu können, wurde eine regionale Differenzierung nach folgenden Aspekten vorgenommen:

- Ausmaß und Intensität der geochemischen Anomalien,
- tektonische Differenzierung,
- regionale Verteilung von Kalzit und Dolomit (BLOCK, 1986),
- paläogeographische Differenzierung in küstennahe und -ferne Partien,
- Verlauf von Strukturen des prä-permischen Untergrundes.

Die Aufspaltung von Datensätzen hat jedoch wiederum zur Folge, daß kleine Unterpopulationen entstehen, deren statistische Weiterbearbeitung durch Extremwerte und "Outlier" besonders sensitiv verfälscht wird. Aus diesem Grund wurden alle nach geologischen Gesichtspunkten ausgegliederten Unterdatensätze an Hand von Variogrammen überprüft (PAHL & PAHL, 1989). Hierbei zeigt sich bereits, daß Datensätze aus unterschiedlichen Gebieten, die durch ähnliche geologische Rahmenbedingungen charakterisiert werden, nach statistischen Gesichtspunkten zusammenfaßbar sind. Auf diese Weise wird die statistische Behandlung auch kleiner und somit zunächst aussageschwächerer Unterpopulationen verifiziert.

Der Übersichtlichkeit halber werden bei der Vielzahl der aus den Unterpopulationen resultierenden Korrelationsmatrizes, die zu berücksichtigen sind, nicht mehr die Korrelationskoeffizienten aufgelistet, sondern lediglich der Charakter der Korrelation angegeben (positiv, negativ, nicht feststellbar).

Obwohl die auf den Korrelationen aufbauende Faktorenanalyse nur bei größeren Datensätzen sinnvoll einzusetzen ist und im vorliegenden Fall daher nur in Ausnahmen angewendet wird, sollen zu dieser Methode einige Anmerkungen vorausgeschickt werden.

Die Zusammenhänge von Korrelationen lassen sich am einfachsten mit Hilfe der Faktorenanalyse belegen. Zuverlässige Resultate können jedoch nur abgeleitet werden, wenn die Faktoren

- einen genügend hohen Eigenwert aufweisen und somit wesentlich zur Gesamtvarianz beitragen;

- die Ladungen der Faktoren hoch positiv bzw. negativ sind;
- logische Gruppierungen gleichartiger oder gegensätzlicher Ladungen auftreten.

Hieraus folgt, daß der häufig in der Literatur anzutreffende Versuch zur durch die Statistik gestützten Interpretation z.B. singulärer hoher Ladungen zu äußerst unsicheren Resultaten führt. Dies gilt besonders dann, wenn überdies der Eigenwert des untersuchten Faktors niedrig liegt.

#### 4.6 Geochemische Grundzüge der Zechsteinserien

##### 4.6.1 Stratigraphische Verteilung von Elementgehalten

Alle karbonatgebundenen Mineralisationen des Zechstein sind an die oberste Serie, den Z3, gebunden. Aus tieferen Karbonathorizonten sind keine Vererzungen bekannt. Dieser Geländebefund wird durch die Meßresultate bestätigt. Sie weisen weder für den Z2 noch den Z1 (mit insignifikanten Ausnahmen) Extremwerte auf (Tab. 5).

Wie ein Vergleich der Bohrung K4 (Silberkuhle) mit derjenigen von Heddinghausen (W2) sowie Geländeproben zeigt, sind die Elementgehalte des Z1 und Z2 im Bereich der Vererzung identisch mit denjenigen der unvererzten Areale (BREITKREUZ, 1987). Als Ausnahme ist das Fe-/Mn-Verhältnis im Z2 zu nennen, das in erznahen Proben höher liegt als in erzfernen. Die Werte sind wie folgt:

	Fe/Mn, erznah	Fe/Mn, erzfern
Kalk	1.84	0.74
Dolomit	2.85	1.33

Im Gegensatz hierzu sind die Elementgehalte des Z3 sowohl mit zahlreichen Extremwerten behaftet als auch signifikant unterschiedlich zwischen vererzten und unvererzten Bereichen.

Wie aus Tab. 5 und Abb. 12 hervorgeht, weisen die Elementgehalte

Tab. 5 (1 v. 2):

Mittlere Elementgehalte der Karbonathorizonte des Zechstein  
(Adorfer Bucht; nach BREITKRUEZ, 1987)

PROBE	STRATIGRAPHIE	IR	FE	MN	K	NA	SR	MG	BA
Kalk (136)	Z 1	0.6	710	1120	18	100	1430	5930	13.0
Kalk (136)	Z 1	0.4	492	1000	12	83	1430	921	31.0
n-ex. %	Z 1	7.0	10	4	6	2	0	20	19.0
Dolomit (38)	Z 1	2.3	3230	3530	22	199	111	0	201.0
Dolomit (38)	Z 1	1.8	2990	3530	14	186	111	0	180.0
n-ex. %	Z 1	8.0	3	0	5	8	0	0	8.0
Kalk (73)	Z 2	1.3	1000	1260	31	124	637	13200	163.0
Kalk (73)	Z 2	0.9	1000	1130	20	98	603	12300	103.0
n-ex. %	Z 2	3.0	0	4	7	7	1	1	7.0
Dolomit (29)	Z 2	1.5	2760	2040	59	378	559	0	82.0
Dolomit (29)	Z 2	0.8	2600	2040	46	378	87	0	57.0
n-ex. %	Z 2	7.0	3	0	3	0	7	0	7.0
Kalk (422)	Z 3 (erzfern)	0.9	744	1300	54	89	273	5770	64.0
Kalk (422)	Z 3 (erzfern)	0.7	610	1090	44	81	150	1350	40.0
n-ex. %	Z 3 (erzfern)	7.0	7	7	4	4	13	21	2.0
Dolomit (579)	Z 3 (erzfern)	1.3	3370	3860	64	242	53	0	88.0
Dolomit (579)	Z 3 (erzfern)	1.1	3240	3820	57	232	47	0	79.0
n-ex. %	Z 3 (erzfern)	6.0	2	1	2	2	6	0	3.0
Kalk (127) - - - -	Z 3 (erznah)	0.9	2840	1360	25	82	133	5100	177.0
Kalk (127)	Z 3 (erznah)	0.5	735	1330	22	82	133	1690	38.0
n-ex. %	Z 3 (erznah)	13.0	20	1	2	0	0	11	20.0
Dolomit (62)	Z 3 (erznah)	1.9	5770	4670	51	160	68	0	127.0
Dolomit (62)	Z 3 (erznah)	1.3	4700	4670	32	160	68	0	127.0
n-ex. %	Z 3 (erznah)	5.0	8	0	5	0	0	0	0.0
Vergleichswerte:		0.0	2	1	0	200	1000	16300	0.2
Kalk		0.0	39	0	0	300	1100	75400	0.8
Vergleichswerte:		0.0	3	1	0	110	470	0	0.1
Dolomit		0.0	50	0	0	160	550	0	0.5

IR % : Silikatanteil der Probe in Gew.-%; bis auf IR alle Angaben in ppm;

(136): Anzahl der untersuchten Proben;

erste Zeile: arithmetisches Mittel aus allen Messungen,

zweite Zeile: arithmetisches Mittel nach Entfernung der  
hochsignifikanten Extremwerte

dritte Zeile (n-ex.%): prozentualer Anteil der Extremwerte

Vergleichswerte Kalk nach VEIZER (1983)

Vergleichswerte Dolomit nach KRETZ (1982)

Tab. 5 (Fortsetzung, 2 v. 2):

Mittlere Elementgehalte der Karbonathorizonte des Zechstein  
(Adorfer Bucht; nach BREITKRUEZ, 1987)

PROBE	STRATIGRAPHIE	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V
Kalk (136)	Z 1	21	24	1.5	8.9	7.1	3.5	14	3.7
Kalk (136)	Z 1	9	22	1.5	5.2	7.1	3.1	13	3.6
n-ex. %	Z 1	9	3	0.0	10.0	0.0	4.0	1	1.0
Dolomit (38)	Z 1	38	31	2.2	8.1	12.0	8.5	10	4.8
Dolomit (38)	Z 1	26	31	2.2	4.6	12.0	8.5	10	4.8
n-ex. %	Z 1	8	0	0.0	10.0	8.0	0.0	8	0.0
Kalk (73)	Z 2	51	29	1.5	8.6	7.7	4.1	11	4.4
Kalk (73)	Z 2	51	25	1.4	7.0	7.5	4.1	11	4.4
n-ex. %	Z 2	0	3	1.0	5.0	1.0	0.0	0	0.0
Dolomit (29)	Z 2	101	28	2.1	16.0	9.7	8.1	13	5.7
Dolomit (29)	Z 2	84	25	2.1	16.0	9.7	8.1	13	5.7
n-ex. %	Z 2	3	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0.0
Kalk (422)	Z 3 (erzfern)	72	49	2.6	14.0	4.9	2.5	14	4.8
Kalk (422)	Z 3 (erzfern)	51	34	1.9	7.0	4.5	2.3	13	3.9
n-ex. %	Z 3 (erzfern)	7	6	3.0	10.0	1.0	2.0	0	7.0
Dolomit (579)	Z 3 (erzfern)	207	88	2.1	25.0	9.8	7.9	18	6.8
Dolomit (579)	Z 3 (erzfern)	160	79	2.0	8.3	9.4	7.6	18	6.6
n-ex. %	Z 3 (erzfern)	4	9	2.0	15.0	3.0	3.0	0	1.0
Kalk (127)	Z 3 (erznah)	10850	1780	44.0	14.0	8.8	6.5	43	3.6
Kalk (127)	Z 3 (erznah)	388	367	13.0	6.8	7.7	5.8	18	3.6
n-ex. %	Z 3 (erznah)	35	12	15.0	12.0	4.0	2.0	9	0.0
Dolomit (62)	Z 3 (erznah)	3860	279	14.0	49.0	16.0	15.0	22	6.4
Dolomit (62)	Z 3 (erznah)	1540	85	5.7	46.0	16.0	14.0	21	6.4
n-ex. %	Z 3 (erznah)	6	21	10.0	2.0	0.0	2.0	2	0.0
Vergleichswerte:		10	8	0.4	7.0	0.0	0.1	0	0.0
Kalk		39	9	1.5	19.0	0.0	0.2	0	0.0
Vergleichswerte:		24	0	0.3	110.0	0.0	0.5	0	0.0
Dolomit		93	0	1.0	300.0	0.0	1.0	0	0.0

Alle Angaben in ppm;

(136): Anzahl der untersuchten Proben;

erste Zeile: arithmetisches Mittel aus allen Messungen,

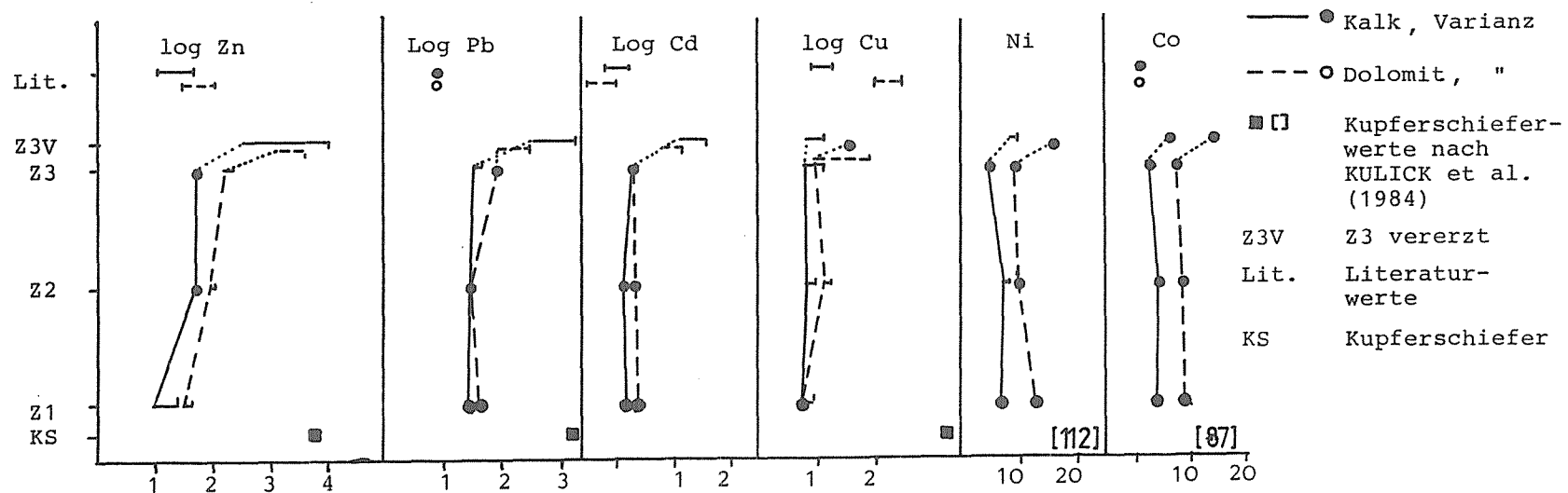
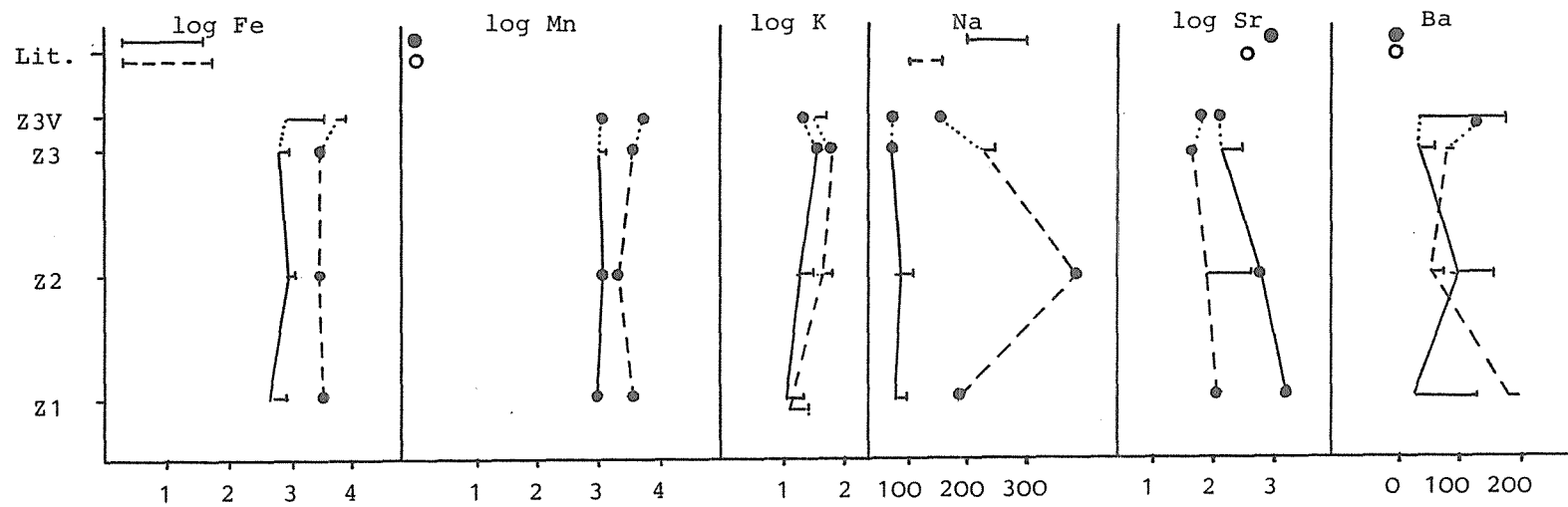
zweite Zeile: arithmetisches Mittel nach Entfernung der  
hochsignifikanten Extremwerte

dritte Zeile (n-ex.%): prozentualer Anteil der Extremwerte

Vergleichswerte Kalk nach VEIZER (1983) - Pb nach WEDEPOHL (1974)

Vergleichswerte Dolomit nach KRETZ (1982)

Abb. 12: Mittelwerte der Karbonathorizonte Z1, Z2, Z3



der Karbonate keinen Trend auf, welcher den Einfluß von Kupferschiefer oder dessen Äquivalent auf den Z1 indiziert. Hiernach wären für die Karbonate der Basis die höchsten Konzentrationen an Übergangsmetallen zu erwarten. Dies bestätigt den Befund (KULICK et al., 1984), wonach im engeren Untersuchungsbereich keine Kupferschieferablagerungen vorliegen. Offensichtlich sind auch keine Kupferschiefer-Äquivalente vorhanden.

Der Vergleich der Ba-, Fe- und Mn-Gehalte mit Literaturwerten mariner Karbonate (VEIZER, 1984) zeigt eine generell extreme Anreicherung in Kalk und Dolomit des Arbeitsgebietes. Wie aus den noch zu diskutierenden Korrelationen hervorgeht, beruhen die hohen Gehalte i.d.R. nicht auf dem Silikatanteil der Proben, der selten 1 Gew.-% überschreitet.

Anormal niedrig sind dagegen die Na- und Sr-Konzentrationen in Kalk. Auch diese Elemente werden unter dem Aspekt der epigenetischen Prozesse gesondert zu diskutieren sein.

#### 4.6.2 Paläo-Environment (relative Salinität)

Die versuchsweise Ableitung der Meerwasserzusammensetzung aus den Spurenelementkonzentrationen des Kalkes ist generell über den Verteilungskoeffizienten D möglich (VEIZER, 1984; KINSMAN, 1969).

$$\text{Hierbei gilt } D = \frac{(m_{sp}/m_{ca})_K}{(m_{sp}/m_{ca})_{SW}}$$

mit: K = Kalk, SW = Meerwasser,  
m = Molarität, Sp = Spurenelement,  
Ca = Calcium.

D-Werte für einzelne Elemente werden von verschiedenen Autoren gegeben, wobei jedoch fraglich ist, ob Berechnungen für Cu und Co sinnvoll sind, da diese Elemente bevorzugt an Fremdphasen in den Karbonaten gebunden sind. Im vorliegenden Falle lassen vor

allem die abnorm hohen Fe- und Mn-Gehalte der Karbonate einen Anteil an adsorptiver Bindung für diese Elemente an Oxide-Hydroxide vermuten.

Aus den Gehalten der Karbonate an Na, Sr und Mg sollte jedoch die Rückrechnung auf die Salinität des Ablagerungsbereiches möglich sein. Zur Absicherung der Sr-Befunde wird außerdem Ba herangezogen. Selbstverständlich sind diese Berechnungen mit sehr vielen Unwägbarkeiten behaftet, wie mehrfach ausführlich beschrieben wurde (ANGUS et al., 1979; LAND, 1980; LAHAM & SIEBERT, 1982; BATHURST, 1975). Hierbei ist die Fällungsrate von besonderer Bedeutung (LORENS, 1981).

Für die vorgenommene Abschätzung werden folgende D-Werte angesetzt:

Gestein	Element	D-Wert	Quelle
Kalk	Sr	0.13	VEIZER (1984)
	Na	$2 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-5}$	MÖLLER et al. (1976), WHITE (1978)
	Mg	0.013 - 0.06	WINLAND (1969), BENSON & MATTHEWS (1971), ALEXANDERSON (1972), RICHTER & FÜCHTBAUER (1978), KITANO et al. (1979), KATZ (1973), BAKER et al. (1982)
	Ba	1-2	KITANO et al. (1973)
Dolomit	Sr	0.025-0.060	KATZ & MATTHEWS (1977), JACOBSON & USDOWSKI (1976)
	Na	$2 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-5}$	WHITE (1978).

Die Elementzusammensetzung von Meerwasser ist in DREVER (1982) wie folgt kompiliert (ppm):

Na 10 760, Mg 1290, Ca 411, Sr 8, Ba 0.002.

Aus der Gleichung

$$m_{SPSW} = \frac{(m_{SP}/m_{Ca})_K}{D} \times m_{CaSW}$$

gehen unter Verwendung der in Tab. 5 aufgelisteten Daten (Extremwert-bereinigt) folgende Elementgehalte des Meerwassers der Vasbecker Bucht hervor (Angaben in ppm, gerundet):

	Kalk	Na Dolomit	Kalk	Sr Dolomit	Ba	Kalk Mg
Z3 (Ca3)	2800-4200	8000-11900	1	1-2	.02-.04	16-70
Z2 (Ca2)	3400-5000	13000-19500	5	1-4	.05-.1	210-970
Z1 (Ca1)	2800-4300	6400-9600	11	2-5	.03-.1	23-110
Ver- gleichs- wert Meerwas- ser		10760		8	.002	1290

Zunächst fällt der überwiegend brackische Charakter der Lösungen auf. Dies belegt wiederum die abgeschnürte Beckensituation mit teilweiser Aussüßung. Die Daten zeigen außerdem für Na, Ba und Mg sowohl für Kalk als auch für Dolomit einen ähnlichen Trend, wonach sich die Ablagerungszeit der Karbonate des Z2 durch eine besonders hohe Salinität ausweist. Da diese Serie auf die Evaporite des T 2 folgt, kann der Befund als eine anhaltende erhöhte Salinität während der Ca2-Ingression interpretiert werden.

Besonders aussagekräftig sind die Na-Gehalte des Dolomit, welche jeweils höher als diejenigen des Kalkes sind und im Z2 marine Konzentrationen überschreiten. Kalk erscheint dagegen verarmt an Na. Die Verarmung wird besonders deutlich für Mg. Für beide Elemente bleibt die Verarmung auch bei Verwendung der nicht Extremwert-bereinigten, höheren Mittelwerte als Berechnungsgrundlage erhalten.



Auch diese Befunde sprechen für ein lagunäres Milieu mit zeitweise erhöhter Salinität und frühdiagentischer Dolomitisierung während stabiler bis regressiver mariner Phasen.

Die Feststellung der im Vergleich zu mittlerem Meerwasser sehr hohen Ba-Gehalte und der fallende Trend der Sr-Konzentrationen vom Ca1 zum Ca3 trägt zur vorgelegten Diskussion kaum bei. Er ist jedoch für die regionale Geochemie von Interesse, da sich Sr im Zechsteinkarbonat bis zu bauwürdigen Lagerstätten aufkonzentriert. Die Frage der Sr-Verteilung und -Anreicherung in diesem Gebiet bietet sich jedoch für weitere Untersuchungen an.

#### 4.6.3 Regionale Elementverteilung im Z3

Die Basis zur Diskussion der regionalen Elementverteilung stellen Tab. 6, 7 und 8 (Kalk) sowie Tab. 9, 10 und 11 (Dolomit) dar. In diesen Tabellen sind die Mittelwerte der Einzelgebiete (Abb. 11a, b) zusammengefaßt, wobei die Daten vor der Mittelwertberechnung von sämtlichen Extremwerten befreit sind (Datensatz OE). Die hier aufgelisteten Zahlen stellen somit den ein Detailgebiet charakterisierenden, kleinräumigen "Background" dar.

In Fortführung der Diskussion der Elementmittelwerte in ihrer vertikalen Abfolge werden für die Darstellung der Elementverteilung im Z3 schärfere Kriterien hinsichtlich der statistischen Bearbeitung der Grunddaten angewandt. So wurden zunächst die Mittelwerte der Einzelgebiete des Z3 (OE) wiederum einem Extremwerttest unterzogen, bei welchem sämtliche Extremwertgebiete entfernt wurden (z.B. Silberkuhle). Gebiete mit erhöhten Mittelwerten entfallen somit für die nachfolgende Zusammenfassung zu einem Gesamtmittelwert mit zugehöriger Standardabweichung. Dieser Gesamtmittelwert wird nachfolgend als "Background" des gesamten Gebietes verwendet (MW-OE-OEG bzw. s-OE-OEG, Tab. 7 (Kalk), Tab. 10 (Dolomit)). Zusammen mit der Standardabweichung dient er überdies der Standardisierung der Mittelwerte der Einzelgebiete. Die standardisierten Mittelwerte der Einzelgebiete sind in Tabelle 8 (Kalk) und Tab. 11 (Dolomit) aufgelistet.

Abb. 13a: Darstellung der standardisierten Element-  
gehalte der Z3-Kalke

○ : Fe + Mn; △ : Ni + Co + As + V; | : Cu

grau hinterlegt bzw. stark ausgezogen: Summe aller  
Elemente > Gesamtmittelwert aller Elemente + 1s  
Mn, Fe, Ni....: eingetragene Elemente = > Mittelwert  
(MW) + 1s

Legende zur Geologie vgl. Abb. 2

○ | : < MW - 1s  
○ | : MW - 1s bis MW - 0.5s  
○ | : MW bis MW + 0.5s  
○ | : > MW + 4s

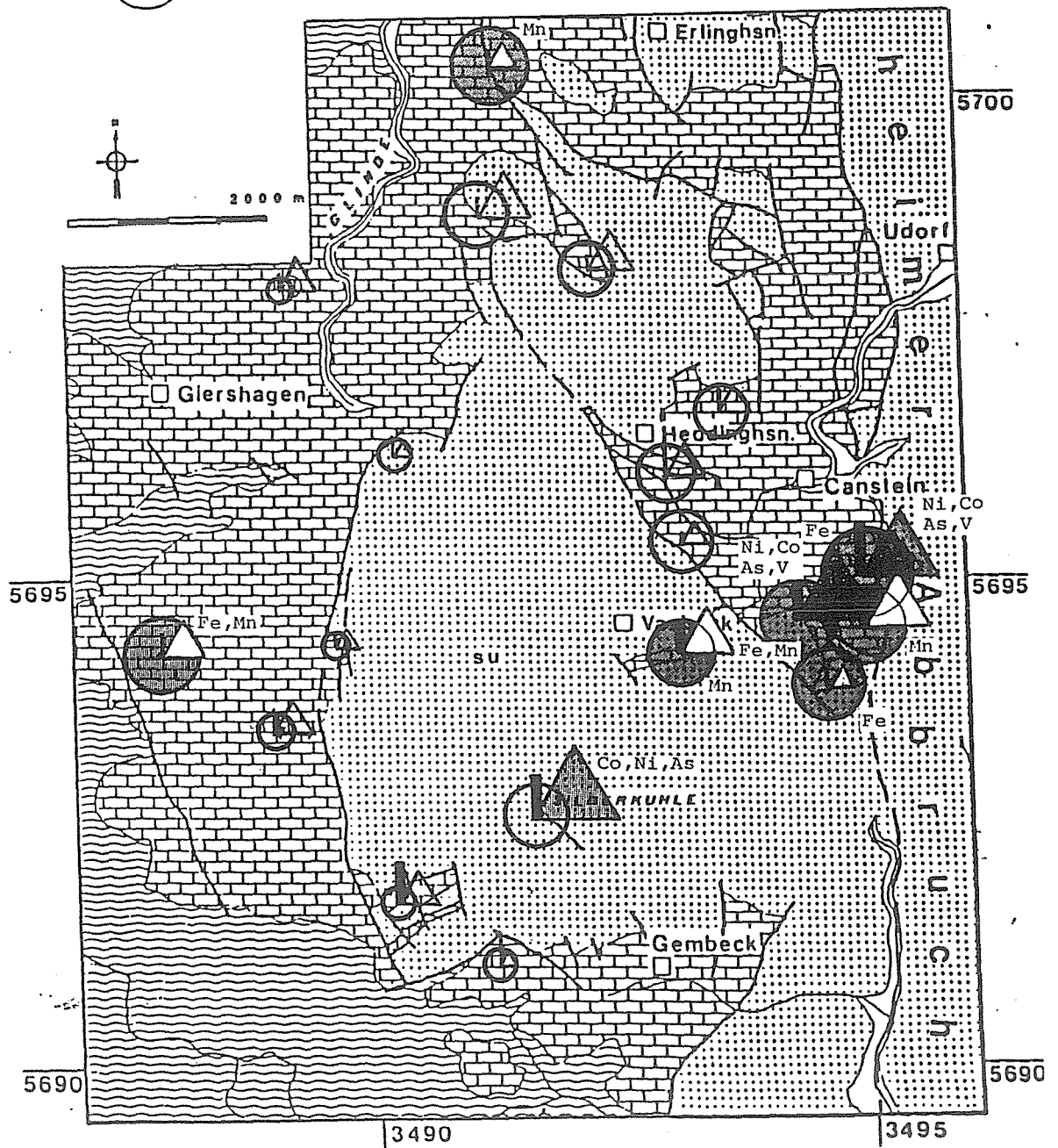
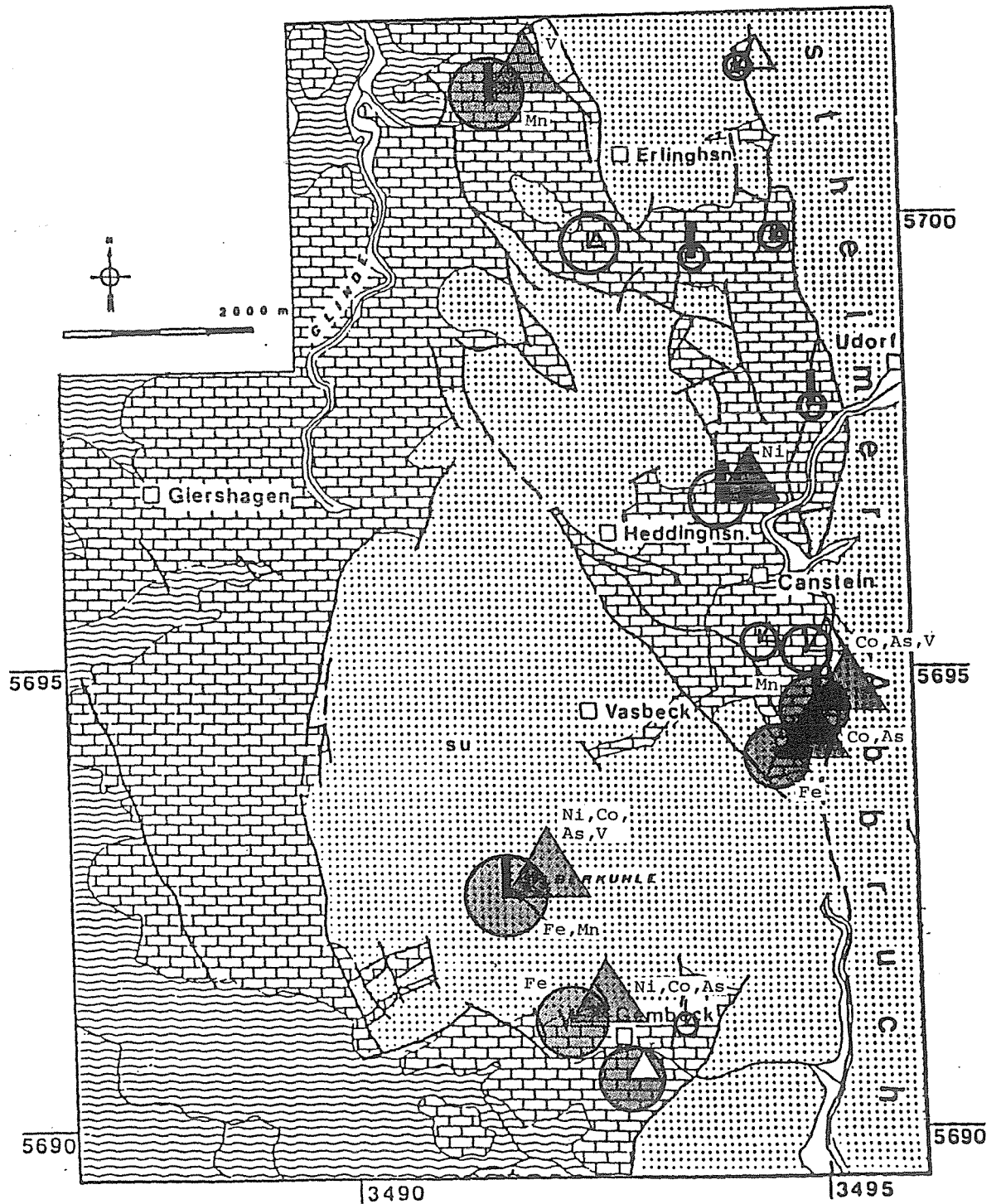


Abb. 13b: Darstellung standardisierter Element-  
gehalte der Z3-Dolomite

Signaturen vgl. Abb. 13a

Legende zur Geologie vgl. Abb. 2



Da die kartenmäßige Darstellung der Verteilung aller Einzelelemente zu unübersichtlich erscheint, werden im Vorgriff auf die Diskussion der Korrelationen folgende Elemente in Gruppen zusammengefaßt:

- Fe, Mn;
- Ni, Co, As, V;
- Zn, Pb, Cd.

Als Einzelelemente werden dargestellt:

- Mg, Na, Sr, Cu.

#### Fe-Mn:

Sowohl für Kalk als auch Dolomit kumulieren die anormal hohen Fe- und Mn-Konzentrationen im Südbereich des Untersuchungsgebietes (Abb. 13a, 13b). Vor allem der engere Bereich Silberkuhle-Canstein-Gembeck ist reich an Mn und Fe. Als Randgebiete fallen Marsberg SW und Giershagen S mit ebenfalls hohen Werten auf.

Die Lage der Anomalien ist gebunden an die Kombination aus paläogeographischer und geologischer Situation. Sie treten nur über küstennahen Lagen bzw. Flachwasserbereichen in Positionen auf, die unmittelbar benachbart zu Fe-Mn-reichen paläozoischen Sedimenten liegen (Kulm-Schiefer, Diabas). In aller Regel dominiert eines der beiden Elemente, wobei jedoch keine Systematik festzustellen ist.

#### Ni, Co, As, V (Abb. 13a, 13b):

Zur Vereinfachung werden in der vorliegenden Arbeit diese Elemente als "Buntmetalle" bezeichnet.

Die Anreicherungen dieser Elemente schließen sich eng an die geologisch-geographischen Positionen von Fe-Mn an. Allerdings ist hier eine deutliche Beschränkung auf die unterlagernden Kulm-Schiefer gegeben. Im Umfeld des Diabas fehlen die den Fe-Mn-Konzentrationen analogen Anomalien. Die Gebiete Silberkuhle und Canstein S fallen durch die Aufkonzentrierung sämtlicher Buntmetalle auf.

#### Cu (Abb. 13a, 13b):

Die Cu-Anomalien der Kalke beschränken sich ebenfalls auf das Südareal. Sie koinzidieren mit den Buntmetall extremen, wobei noch die Lokalität Zollhaus hinzutritt. Somit zeichnen die Cu-Anomalien der Z3-Kalke recht exakt den Kulm-Schieferzug Zollhaus-Silberkuhle-

Canstein nach.

Die Cu-Anomalien des Dolomit lassen keinen exakten Bezug zu Paläogeographie oder Geologie des Basements erkennen. Sie ziehen halbkreisförmig von der Silberkuhle über Canstein nach Marsberg.

Zn, Pb, Cd (Abb. 14a, 14b):

Zur Vereinfachung werden diese Elemente nachfolgend als "Erzmetalle" bezeichnet.

Die Anomalien des Kalkes sind ebenfalls auf den Südteil des Gebietes beschränkt. Hierbei zeichnen sich wiederum die Lokalitäten Canstein S und Silberkuhle durch Extreme aller Erzmetalle aus. Neben diesem Areal treten die Gebiete Giershagen E und Zollhaus N vor allem mit Zn hervor. Die Position der beiden letzten Anomalien ist eindeutig durch Störungen kontrolliert, da sie an den durch Verwerfungen geprägten Grenzen des Buntsandstein gegen den Zechstein liegen. Überdies verlaufen im Basement dieser Areale Kulmschiefer bzw. Diabas.

Die Verteilung der Erzmetall-Anomalien im Dolomit lassen keine Systematik erkennen. Sie sind auf wenige Areale zwischen Silberkuhle und Marsberg verstreut.

#### **Zusammenfassung:**

Der Bereich Silberkuhle-Canstein S führt die höchsten Konzentrationen an Bunt- und Erzmetallen sowie Fe und Mn. Die hohen Gehalte sind an den Verlauf des Upländer Sattels gebunden und scheinen somit einem Höhenrücken des Paläoreliefs zu folgen. Da jedoch außerhalb dieses Bereiches das Paläorelief nicht nachgezeichnet wird, folgt, daß für die Anlage der Anomalien im Z3 die geochemische Zusammensetzung des Basements maßgebend ist (Kulmschiefer). Bunt- und Erzmetallanomalien des Z3 finden sich in geringerem Ausmaß im Umfeld weiterer Kulmschieferareale (Marsberg, Gembeck NW).

Neben der Kontrolle durch die Zusammensetzung und Geologie des Basements lassen sich tektonisch bedingte Anlagen von Anomalien nachweisen, vor allem bei Pb und Zn.

Die Anomalien in Dolomit sind weniger systematisch angeordnet als

Abb. 14a: Darstellung standardisierter Element-  
gehalte der Z3-Kalke

○ : Zn + Pb + Cd; | : Na; → : Sr; ← : Mg

grau hinterlegt bzw. stark ausgezogen: Summe aller  
Elemente > Gesamtmittelwert aller Elemente + 1s;

Radien, Längen: vgl. Abb. 13a

Legende zur Geologie vgl. Abb. 2

Zn, Cd, Pb: eingetragene Elemente = Gehalte > MW + 2s

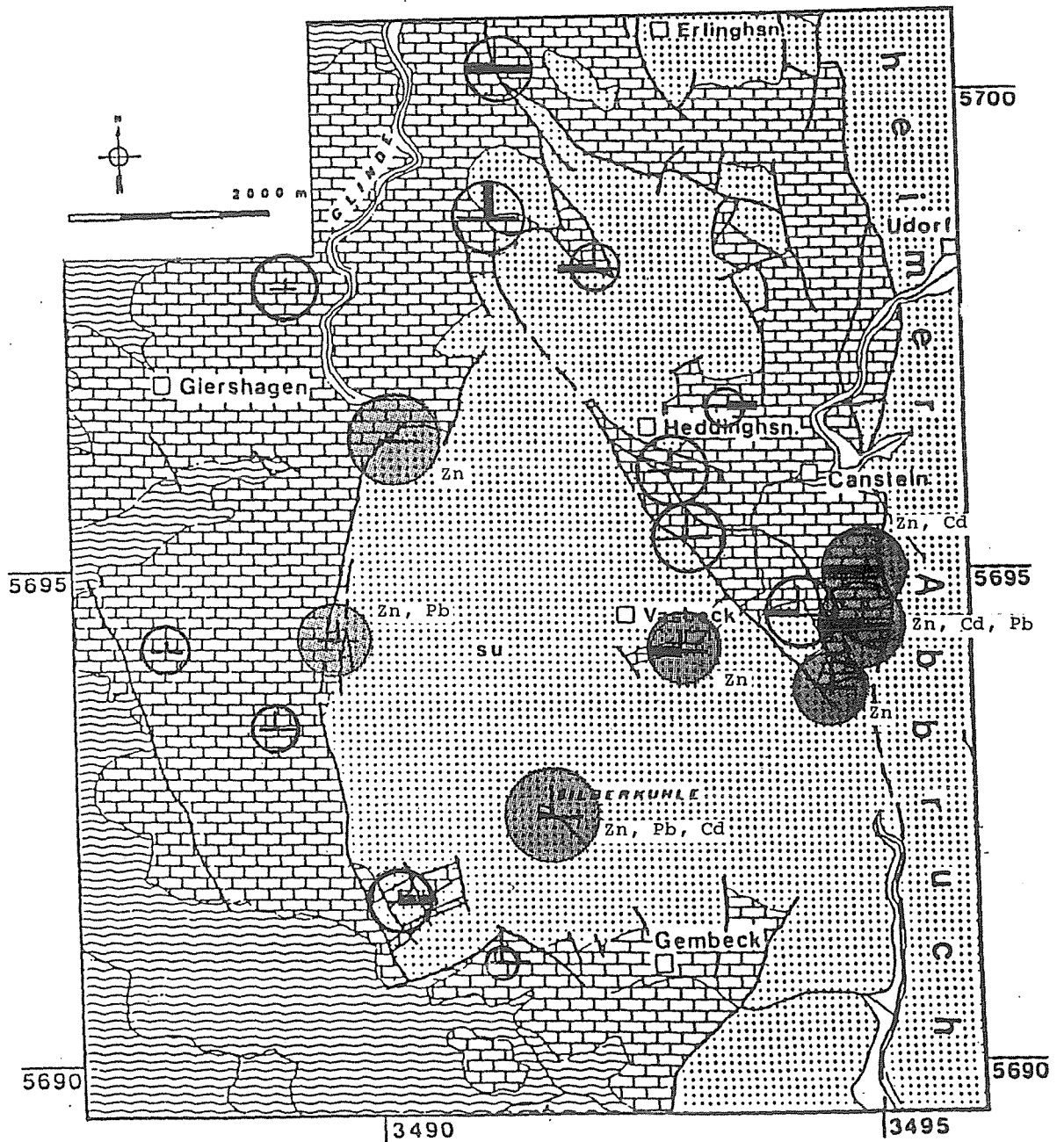


Abb. 14b: Darstellung standardisierter Element-  
gehalte von Z3-Dolomit

Bezeichnungen vgl. Abb. 13a, 14a

Legende zur Geologie vgl. Abb. 2

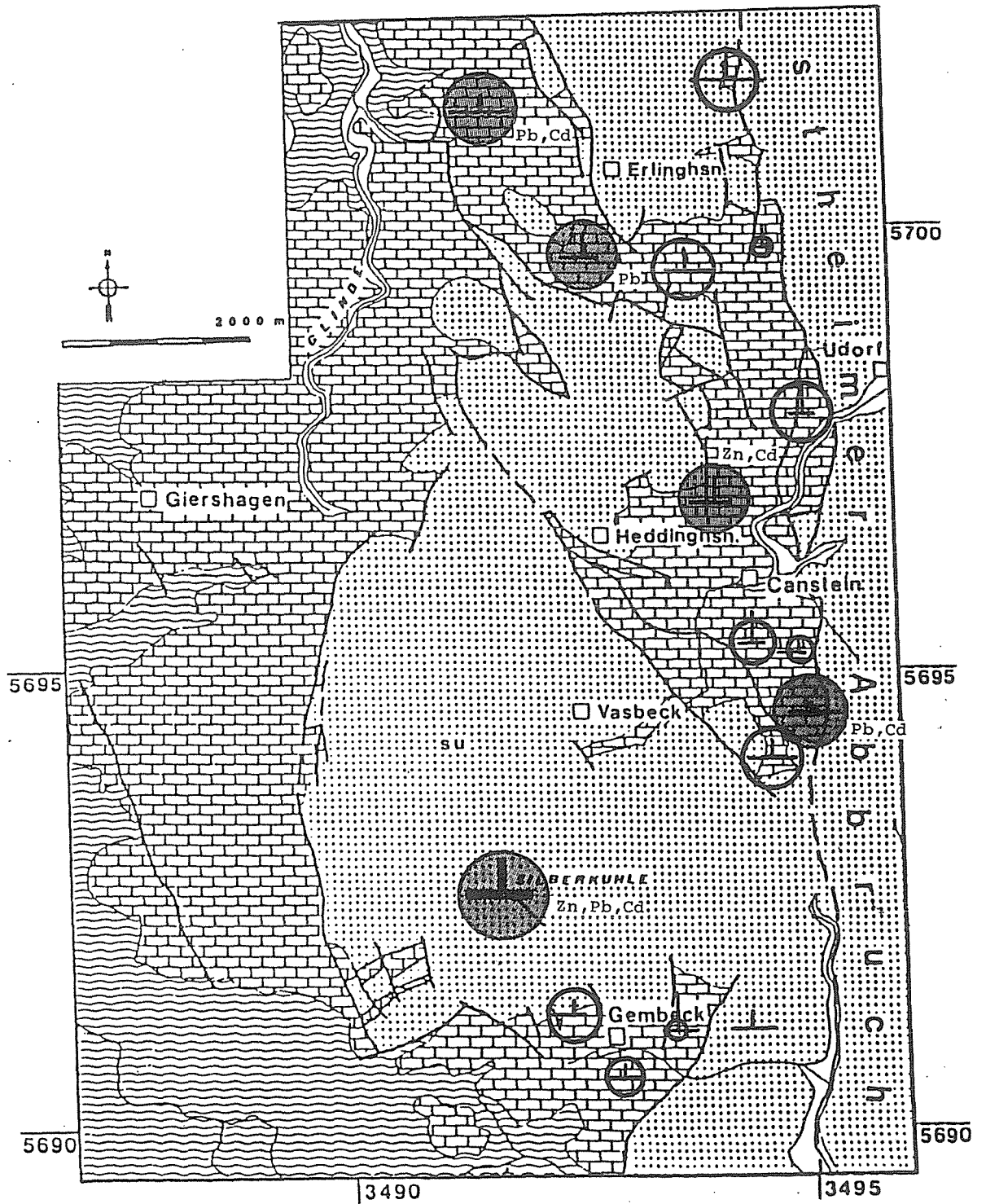
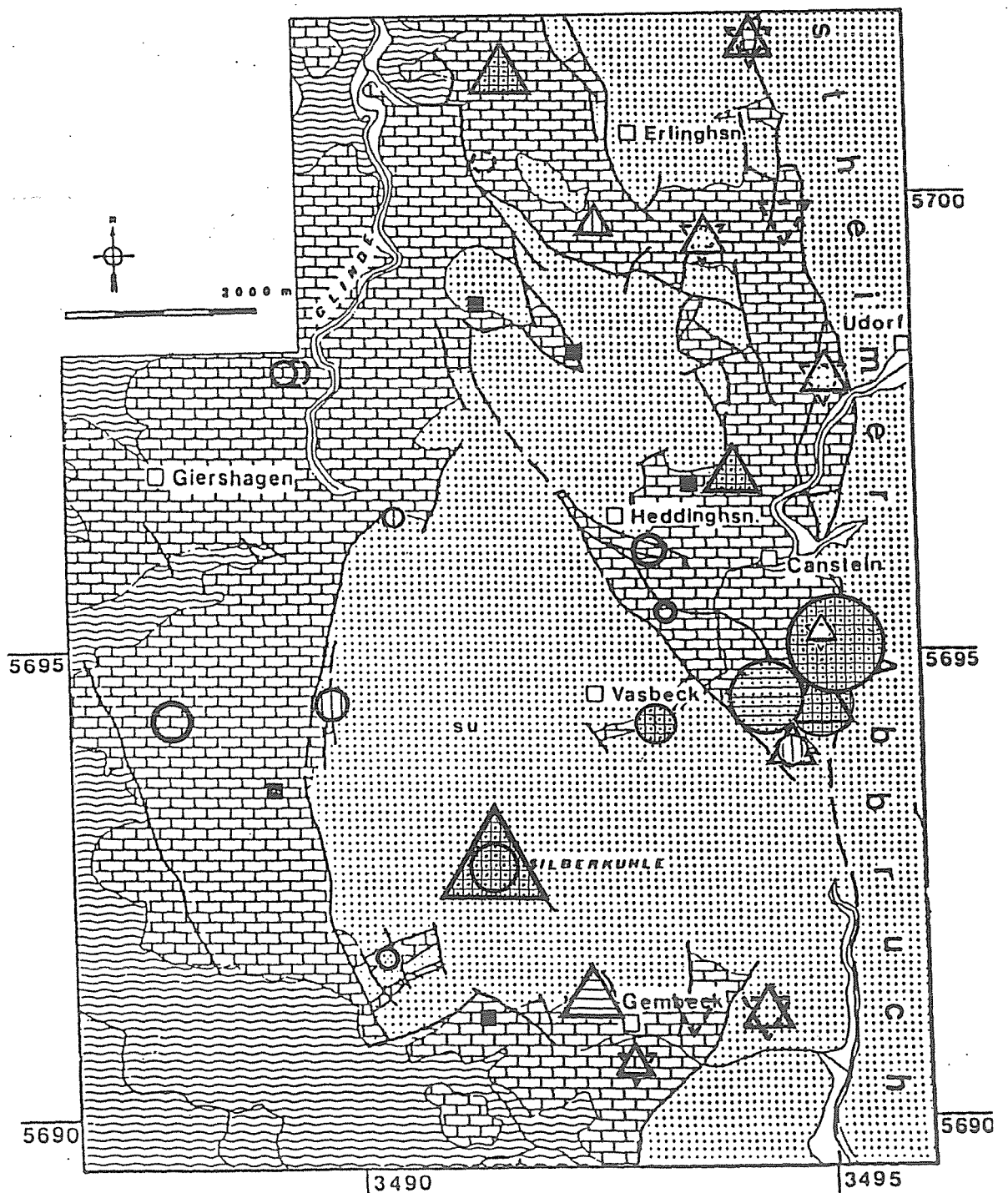




Abb. 15: Lage der Elementanomalien

- $\triangle$  Dolomit mit mittleren Elementgehalten  $> \text{GesamtMW} + 1s$   
 $\nabla$  " " " "  $< \text{GesamtMW} - 1s$   
 $\bigcirc$  Kalk " " "  $> \text{ " } + 1s$   
 $\bigcirc$  " " " "  $< \text{ " } - 1s$   
 $\blacksquare$  Lokalität ohne Anomalie (nur Kalk)  
 $\text{||||}$  Anomalie von Zn, Pb, Cd  
 $\text{||||}$  " " Ni, Co, As, V  
 $\text{||||}$  " " Cu





diejenigen in Kalk. So streuen vor allem die Cu-Werte, aber auch die Erzmetall-extreme mit keiner erkennbaren Systematik über den gesamten Bereich zwischen Silberkuhle und Marsberg.

#### 4.6.4 An- und Abreicherung, Elementverhältnisse

Werden alle Einzelelemente je Untersuchungsareal dargestellt, welche den "Background" (=Mittelwert ohne alle Extremwerte, MW) um  $\pm 1$  Standardabweichung (s) über- oder unterschreiten, so zeigt sich (Abb. 15):

##### a) Kalkareale:

- überwiegend keine oder nur geringe Anreicherungen;
- Abreicherungen unterschreiten äußerst selten MW-1s;
- signifikante Anreicherungen beschränken sich auf das Gebiet Silberkuhle-Canstein S.

##### b) Dolomitareale:

- praktisch jedes Gebiet weicht in mehreren Elementen vom Mittelwert ab;
- in den meisten Fällen sind in ein- und demselben Areal sowohl An- als auch Abreicherungen festzustellen;
- das Verhalten eines Elementes ändert sich regional sehr rasch. In unmittelbar benachbarten Gebieten kann ein- und dasselbe Element völlig gegenläufig auftreten (z.B. An-, Abreicherung, Korrelationen);
- Dolomitgebiete in größerer Entfernung von Störungen zeigen keine Abreicherungen. Somit erscheinen die Elementdefizite als störungsgebunden.

Aus den Darstellungen der Einzelgebiete zeigt sich somit in erster Näherung eine Kontrolle der Elementgehalte durch

- die Zusammensetzung des paläozoischen Basements;
- den Verlauf von Störungen.

Überdies ist festzuhalten, daß die Spurenelementgehalte des Kalks eine stetige Verteilung mit geringer Varianz aufweisen, während die Gehalte in Dolomit sehr deutlich streuen.

### Elementverhältnisse Kalk-Dolomit:

In der Literatur liegen eine Reihe von Angaben zu Elementkonzentrationen über mit Meerwasser equilibriertem Kalk und Dolomit vor (z.B. VEIZER, 1984). Alkali- und Erdalkalielemente sind vor allem in Kalk, die Übergangselemente in Dolomit angereichert. Die Verhältnisbildung der Elementgehalte im Dolomit und Kalk ( $El_{Kalk}/El_{Dol.}$ ) ist in Abb. 16 a-c dargestellt.

Die in Abb. 16a wiedergegebenen Verhältnisse resultieren aus den Extremwert-bereinigten Datensätzen der Serien Z1, Z2 und Z3 ("Background"). Als Vergleich sind die nicht Extremwert-bereinigten Verhältnisbildungen für den Z3 (Z3') mit aufgetragen.

Zunächst ist die deutliche Abweichung von den Literaturdaten festzustellen. Auffallend ist jedoch die relativ gute Koinzidenz der Elementverhältnisse der "Backgroundwerte" von Dolomit und Kalk für den gesamten Arbeitsbereich. So weichen die Verhältnisse für den Z1, Z2 und Z3 für viele Elemente nur wenig voneinander ab (Ausnahme: Cu, Sr). Hieraus resultiert ein dem Angebot des Environments entsprechender spezifischer Einbau der Elemente über die gesamte Zechsteinzeit hinweg. Gegenüber den Literaturdaten gehen Na, Ba, Fe und Mn in verstärktem Maße in Dolomit, Co und Cu in den Kalk. Zn und Cd erscheinen ausgeglichen.

Auch für die einzelnen Lokalitäten des Z3, in denen Kalk neben Dolomit auftritt, scharen sich die Verhältniswerte der Elemente generell relativ eng um einen Mittelwert (Abb. 16b; Ausnahmen: Sr, Cu, Zn). Die Verhältniswerte sind jedoch i.d.R. zugunsten des Dolomit verschoben.

Der Befund eines konstanten Elementverhältnisses durch den gesamten Zechstein sowie über verschiedene Lokalitäten spricht für die frühdiagenetische Anlage des Dolomits auch in den Bereichen des Z3, in denen Kalk und Dolomit eng miteinander verzahnt sind.

Hervorzuheben ist die Lokalität Canstein SE (Abb. 16b), bei welcher Kalk relativ hohe Gehalte aller Elemente führt. Diese Lokalität zeichnet sich durch ihre besonders unmittelbare Nähe zum Westheimer

Abb. 16a: Verteilung von Elementen zwischen Kalk (C) und Dolomit (D) in den stratigraphischen Einheiten sowie erznahe (Z 3') und erzfernen Gebieten des Z 3; Lit.: Literaturwerte (Tab. 6)

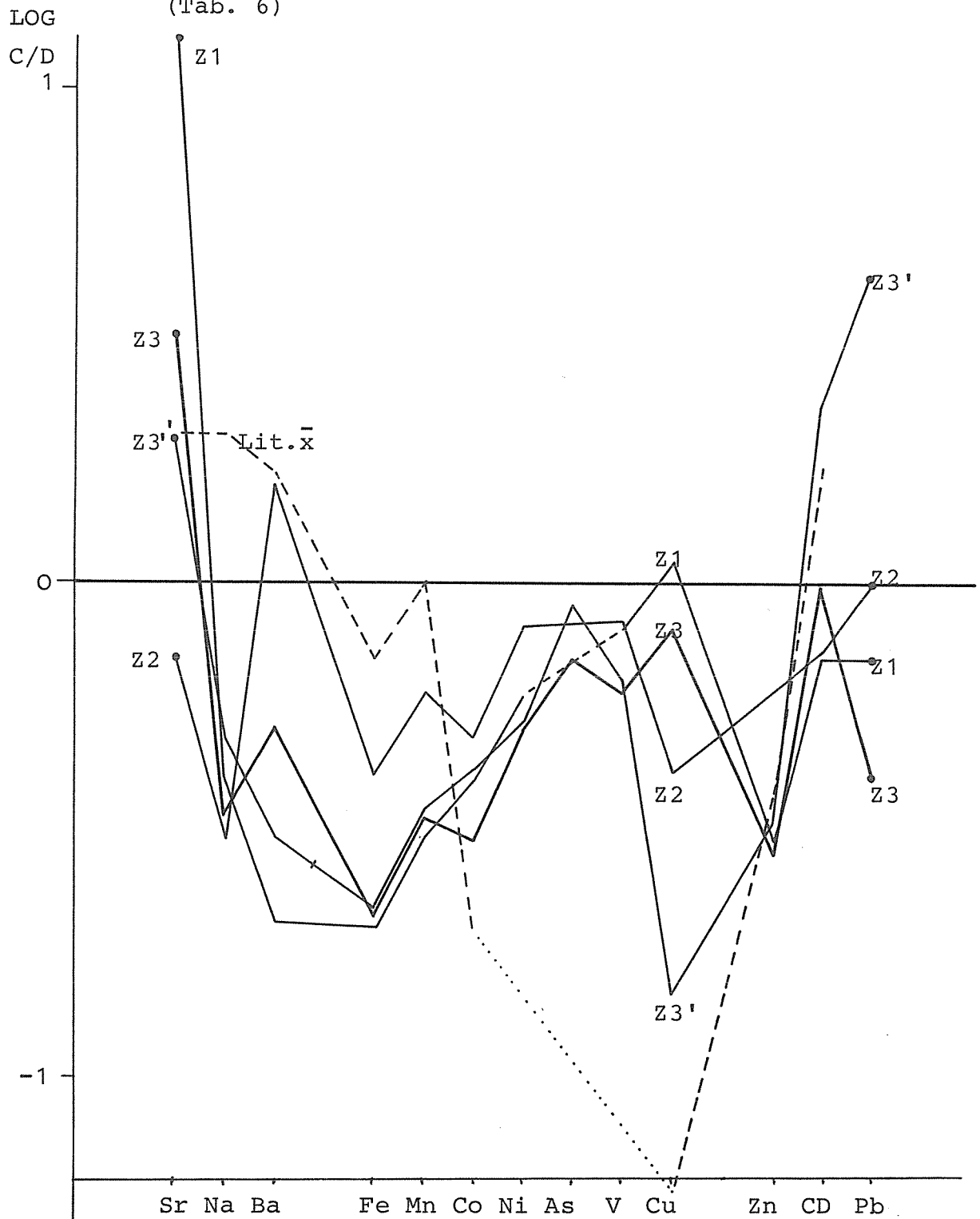
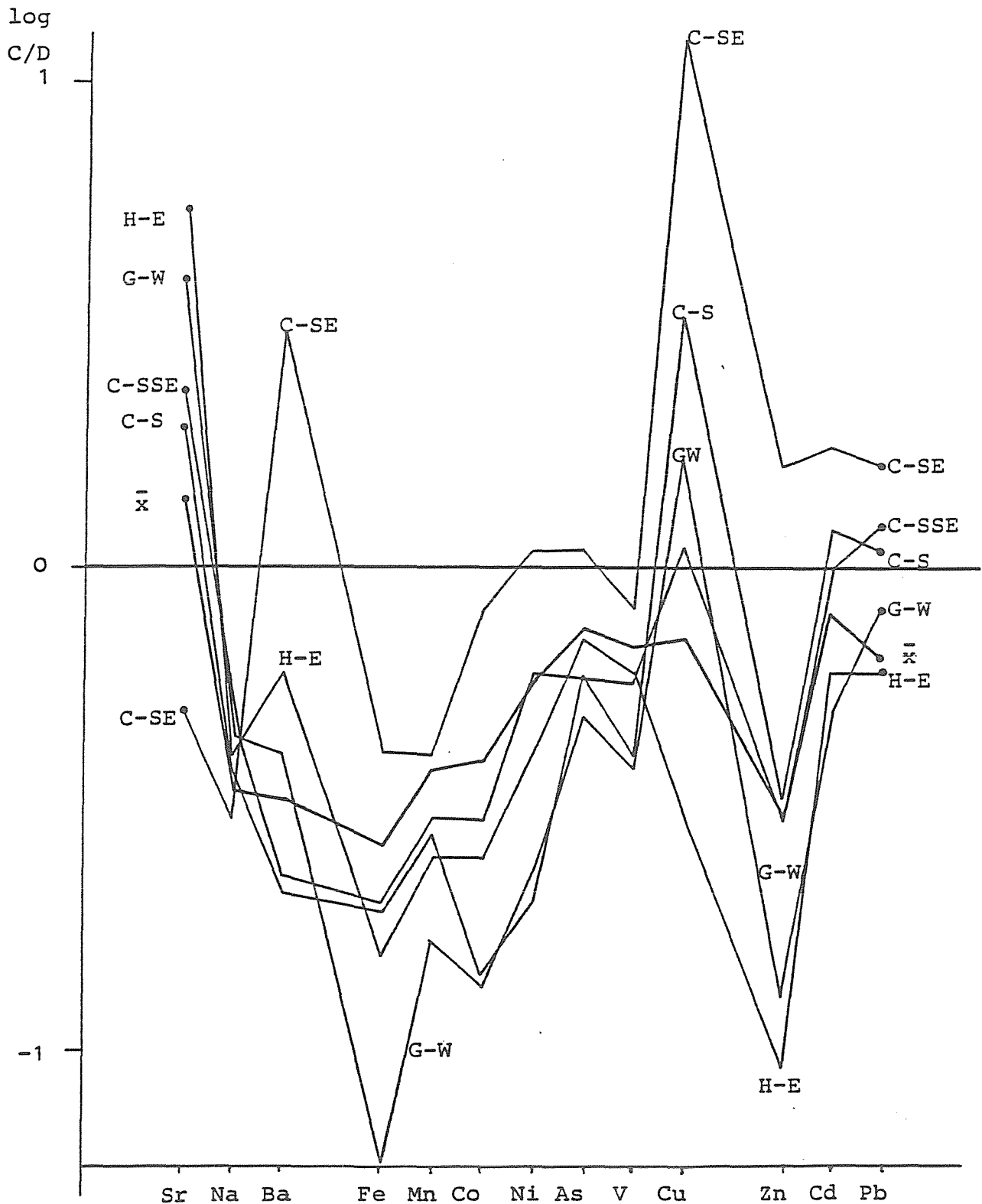
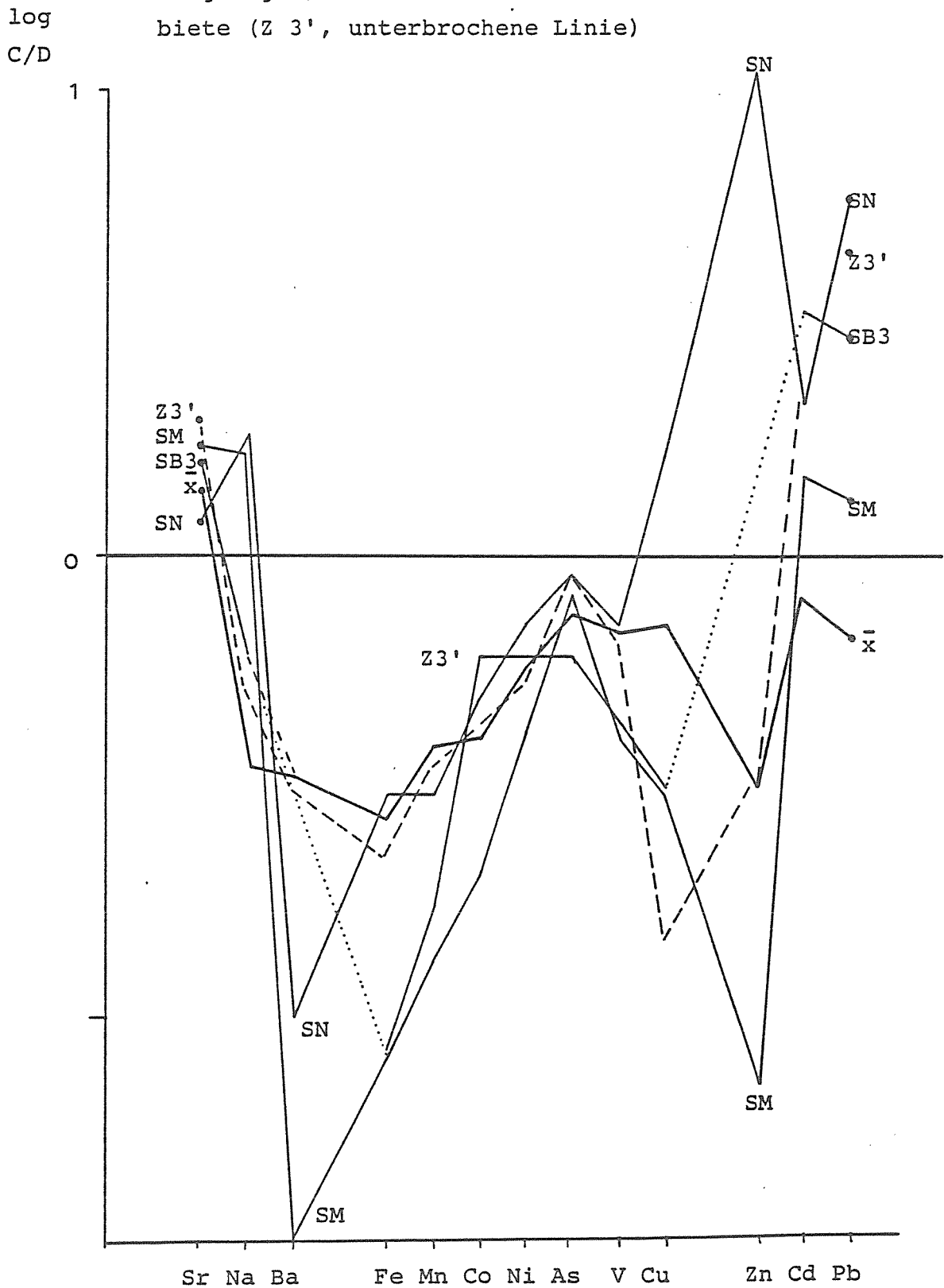


Abb. 16b: Verteilung von Elementen zwischen Kalk (C) und Dolomit (D) von Einzellokalitäten des Z 3 verglichen mit Mittelwerten des Zechstein ( $\bar{x}$ , stark ausgezogen)



H - Heddinghausen, G - Gembeck, C - Canstein

Abb. 16c: Verteilung von Elementen zwischen Kalk (C) und Dolomit (D) von Einzellokalitäten der Silberkuhle (SN, SM, SB3) verglichen mit den Mittelwerten des Zechstein ( $\bar{x}$ , stark ausgezogen) und den Werten erzferner Gebiete (Z 3', unterbrochene Linie)



Abbruch und die Lage über Kulmschiefer-Basement aus.

Die einzelnen Probenpunkte der Lokalität Silberkuhle, in welcher sich ebenfalls Dolomit mit Kalk verzahnt, sind durch die extremen Verschiebungen der Verhältnismerte charakterisiert, wobei Anreicherungen sowohl in Dolomit als auch Kalk auftreten. Die unregelmäßigen Abweichungen der Verhältnismerte weisen auf epigenetische Prozesse hin, von welchen insbesondere die Elemente Na, Ba, Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Cd und Pb betroffen sind (Abb. 16c).

Eine Zusammenfassung der Elementanreicherungen in erznahe Gebieten ist in Abb. 17 gegeben.

#### 4.7 Korrelationen und Faktorenanalyse der geochemischen Grunddaten

Basis der Berechnung von Korrelationen und Faktorenanalyse bilden die Datensätze der Mittelwerte aller Einzelgebiete nach Entfernung aller Extremgebiete (Tab. 6-8). Die Ergebnisse der Faktorenanalyse sind in Tab. 12 zusammengefaßt. Der Hauptfaktor der Analyse über die nicht-logarithmierten Werte ist zu 36 % an der Gesamtvarianz beteiligt (Tab. 12a). Er wird bestimmt durch hohe Ladungen ( $> 0.7$ ) der Elementkombination Fe, Ba, Zn, Ni, Co, As und gemäßigt hohe Ladungen von Mn, Pb und Cd. Der zweite Faktor erbringt noch 19 % der Gesamtvarianz. Er ist charakterisiert durch den Silikatanteil, mit welchem Ba positiv korreliert. Gegen den Silikatanteil stehen Na, Sr und Pb. Der dritte Faktor (16 %) faßt schließlich Mg, Mn und V zusammen.

Der Vergleich mit den Korrelationstabellen (Tab. 13) bestätigt die Resultate der Faktorenanalyse generell. Wichtige Details werden durch sie jedoch unterdrückt. So bildet den Korrelationen entsprechend As mit Cd und Pb ein Cluster, während die Faktorenanalyse As der Elementgruppe des Faktor 1 zuordnet.

Da eine Vielzahl von Gebieten zu bearbeiten und zu vergleichen ist und nur die wesentlichen Grundkorrelationen maßgebend sind, werden die Korrelationen graphisch ermittelt und in einfachst möglicher Form dargestellt (Abb. 19):

+: positive Korrelation

-: negative Korrelation

ohne Bezeichnung: keine Korrelation.

Aus der Zusammenstellung der Korrelation der Background-Mittelwerte (Abb. 19) resultieren folgende Elementgruppen:

-IR, K, Na, Fe, Mn, Ba;

-Fe, (Mn), (Mg), Ni, Co, As, V.

Die Elementgruppierungen entsprechen in groben Zügen denjenigen der Faktorenanalyse. Im Gegensatz zu dieser ergeben die Resultate eindeutiger Ergebnisse, die schließlich von geologischer Relevanz sind. So liegen eine Silikat-(IR-)-kontrollierte Elementgruppe sowie eine Buntmetallgruppe vor. Fe ist in beiden Gruppen vertreten. Die genetische Beziehung von Silikatgehalt zu K, Ba und Na ist selbstverständlich, da diese Elemente im Ton- und Feldspatanteil des Kalks enthalten sind.

Die vorliegende Korrelationsmatrix weist jedoch neben diesen eher trivialen Befunden auf eine Reihe von Ungewöhnlichkeiten hin. So ist z.B. Mn nur mit wenigen Übergangselementen korreliert. Vor allem bilden jedoch die Erzmatalle kein Korrelationscluster aus. Augenfällig ist auch deren negative Beziehung zu Na und Sr.

Abb. 17: Verhältnis der mittleren Elementkonzentrationen  
in erznahen und erzfernen Gebieten

$R = \text{Konzentration erznah} / \text{Konz. erzfern}$

Mittelwerte aus Datensatz ohne hochsignifikante

Extremwerte: — Kalk, ---- Dolomit

Mittelwerte aus Datensatz ohne alle Extrem-

werte: Signatur s.o., dünn ausgezogen

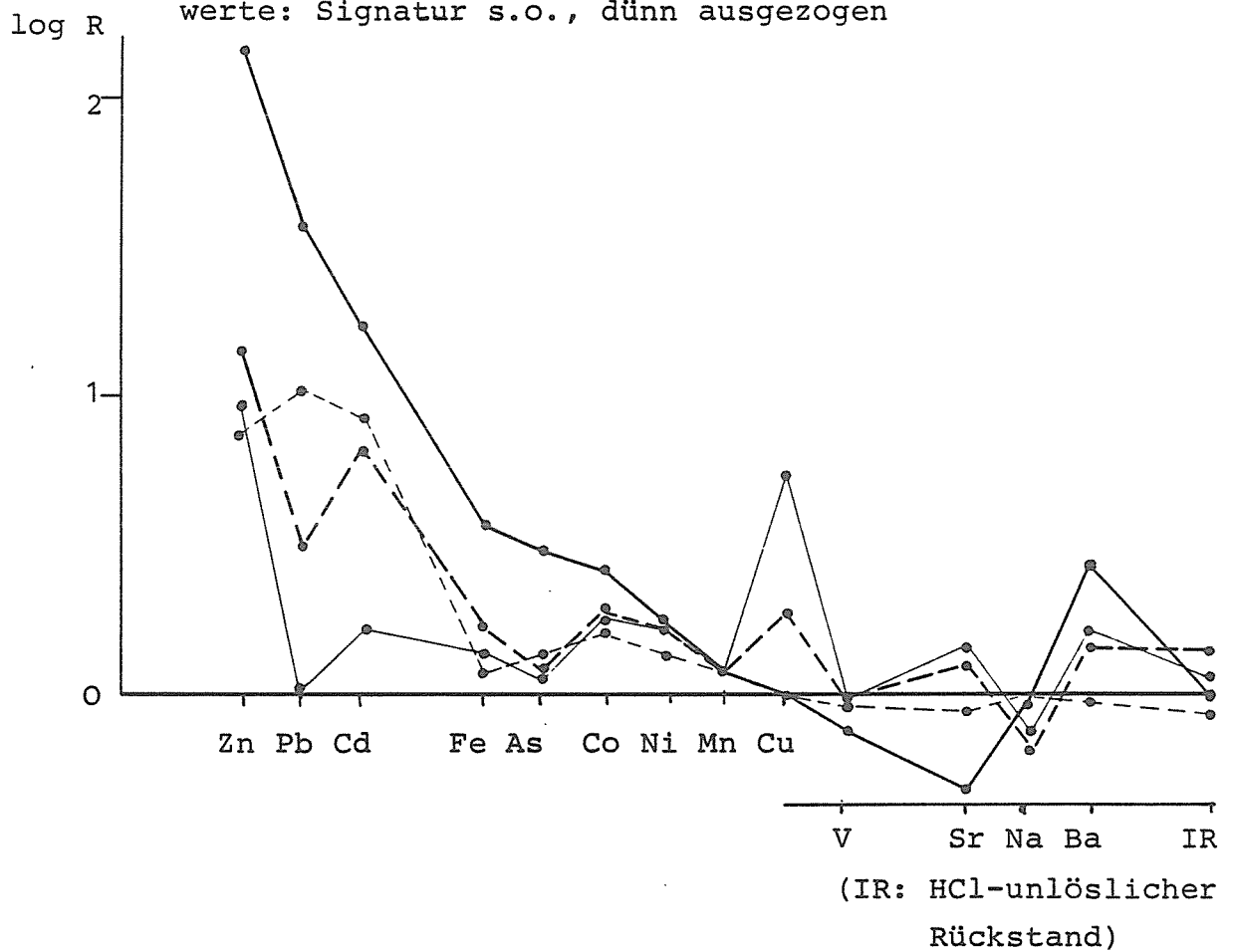




Abb. 18: Darstellung der Faktorladungen zu Gehalten von  
Kalk-Backgroundgebieten

— log-Werte Faktor 1  
----- Normalwerte Faktor 1

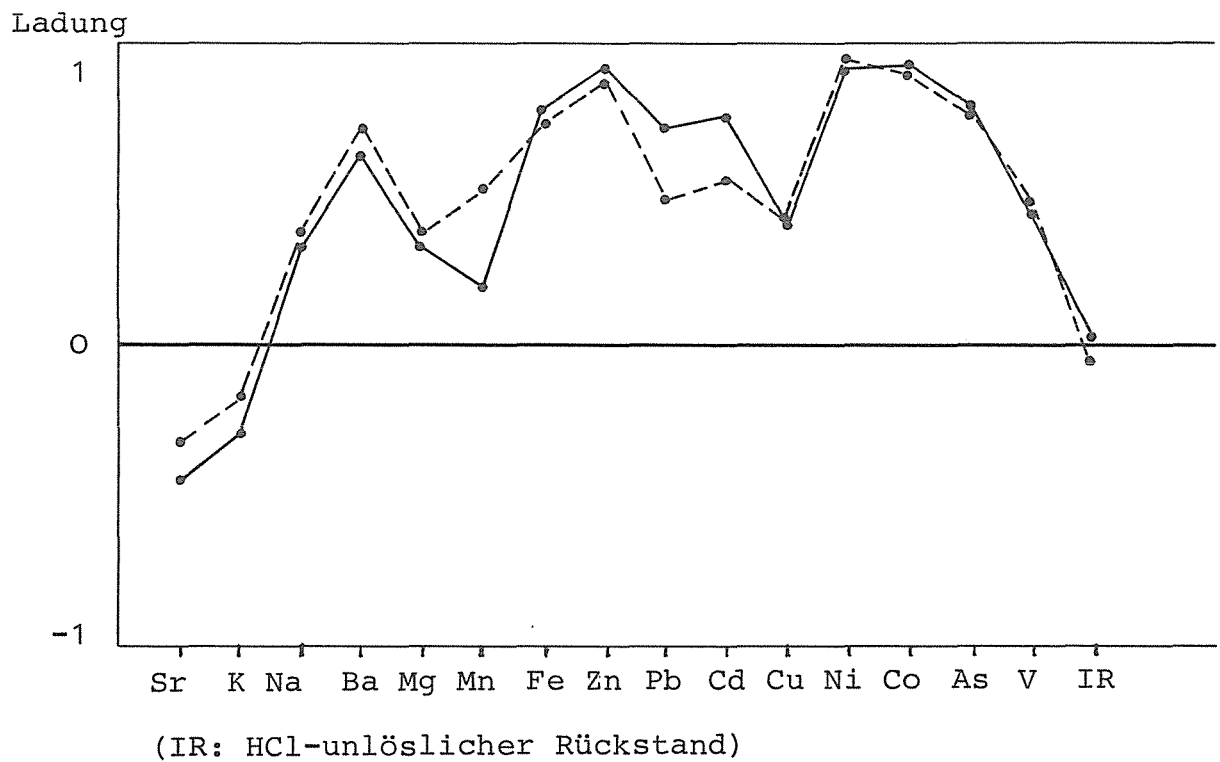


Abb. 19: Korrelationsschema zu Mittelwerten der Kalk-  
Einzelareale (ohne Extremwerte)

IR: HCl-unlöslicher Rückstand

	IR	Mg	K	Na	Sr	Ca	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	As	V
IR			+	+			+	+		-						
Mg				+	(+)		+	+					+	(+)	+	
K	+								+	-						
Na	+	+					+	(-)	-	-		+				
Sr		(+)					-		-		-					
Ca																
Fe	+	+		+	-			+			+		+	+	+	+
Mn	+	+		(-)			+				+			+	+	
Zn			+	-	-											
Pb	-		-	-												
Cd					-	+	+									
Cu				+												
Ni		+					+							+	+	+
Co		(+)					+	+					+		+	+
As		+					+	+					+	+		+
V							+						+	+	+	

#### 4.8 Darstellung der Einzelgebiete (Kalk)

Vorbemerkung: Die Meßdaten der Einzelgebiete sind im Anhang aufgelistet.

##### 4.8.1 Untersuchungsgebiet Ost

##### 4.8.1.1 Festlegung der Einzelgebiete bzw. Daten-Unterpopulationen (Heddinghausen)

Die nicht-trivialen Korrelationsbefunde der Übersichtsdaten machen eine differenzierte Diskussion der Einzelgebiete erforderlich. Zunächst soll der Modus zur Festlegung der regionalen Dimensionierung beispielhaft am Gebiet Heddinghausen diskutiert werden (Abb. 11a, 11b, 20).

Auf Grund der relativ niedrigen Konzentrationen und geringen Streuung der Meßdaten (Tab. 6, 7, 8) kann das Areal vorläufig als Background-Gebiet angesprochen werden. Um den eventuellen Einfluß von Randstörungen zu minimieren, wird zunächst nur vom Ostteil des Gebietes Heddinghausen ausgegangen.

Heddinghausen Ost (Hedd.-E.)

Lage (Abb. 20):  $x = 3'493'000 - 3'494'000$

$y = 5'694'500 - 5'697'500;$

Anzahl der Proben:  $n = 38$

Da hier eine relativ hohe Probenanzahl vorliegt, eignet sich das Beispiel Heddinghausen zum wiederholten Vergleich zwischen Faktorenanalyse und einfacher Korrelationsauswertung. Dieser Vergleich soll nochmals das Verfahren der für die Arbeit bevorzugten, sehr einfachen Korrelationsauswertung bestätigen. Die Faktorenanalyse weist entsprechend der geringen Datenstreuung keinen prädominanten Faktor auf. Der Eigenwert des ersten Faktors belegt nur 23 % der Gesamtvarianz (Abb. 21). Außerdem beeinhalteten die ersten 5 Faktoren zusammen lediglich 69 % der Gesamtspur der Eigenwerte. Wie zu erwarten, ergibt die Faktorenanalyse außer dem trivialen Zusammenhang der Elemente Fe und Mn,

zu welchen sich As und V assoziieren, sowie dem Gegensatz von Ca und Mg keine weiter verwendbaren Resultate. Die schwache Ausprägung von Korrelationen (Tab. 14) indiziert das Fehlen dominierender syn- oder epigenetischer Prozesse.

Zur Absicherung und Abstützung der Korrelationsberechnungen wurden deren Resultate an Hand von x-y-Darstellungen überprüft. Das Ergebnis ist in Tab. 15 zusammengefaßt. Zusätzlich zu den berechneten Korrelationen zeigt die graphische Auswertung weitere Beziehungen, die bei der Anwendung der reinen Korrelationsanalyse auf Grund von "outlyern" nicht deutlich oder verfälscht werden.

Als Elementgruppierungen ergeben sich:

- Silikatgruppe: K, Fe, Mn, V, Co, (Mg);
- Buntmetallgruppe: Ni, Co, As, V;
- Erzgruppe: Pb, Zn, Cd.

Bis auf das Fehlen der Elementkombination Pb-Zn sind die feststellbaren Gruppierungen schlüssig bzw. trivial. Somit beschreiben die aus den Meßdaten des Gebietes Heddinghausen abgeleiteten Befunde ein Gebiet, in welchem die "primären" geochemischen Konstellationen weitestgehend erhalten zu sein scheinen.

Heddinghausen W (Hedd.-W)

Lage (Abb. 20 ):  $x = 3'492'000 - 3'493'000$   
 $y = 5'695'500 - 5'697'000$ ;

Anzahl der Proben:  $n = 28$

Fläche: ca.  $0.7 \text{ km}^2$ .

Das Gebiet Heddinghausen W weist ähnlich geringe Elementgehalte und -streuungen auf wie das Ostareal. Es ist jedoch durch engständige tektonische Zergliederung gekennzeichnet.

Im Unterschied zu der durch das Gebiet Hedd.-E vertretenen Backgroundpopulation verweisen die Korrelations- und Faktoren-

Abb. 20: Lage und Grobeinteilung des  
Kalkareales Heddinghausen

- Probenpunkt
- ▲ Profil
- Bohrung

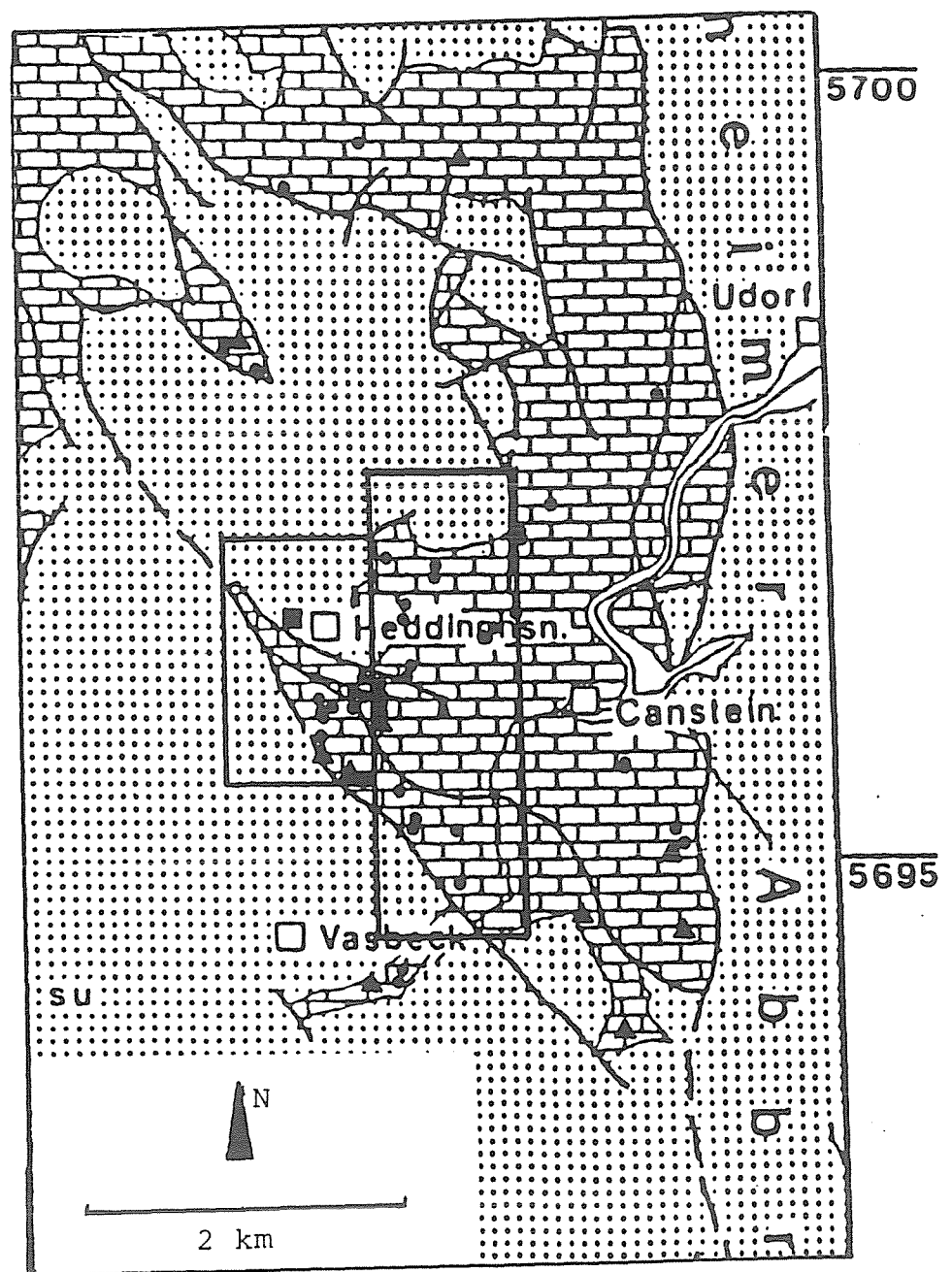
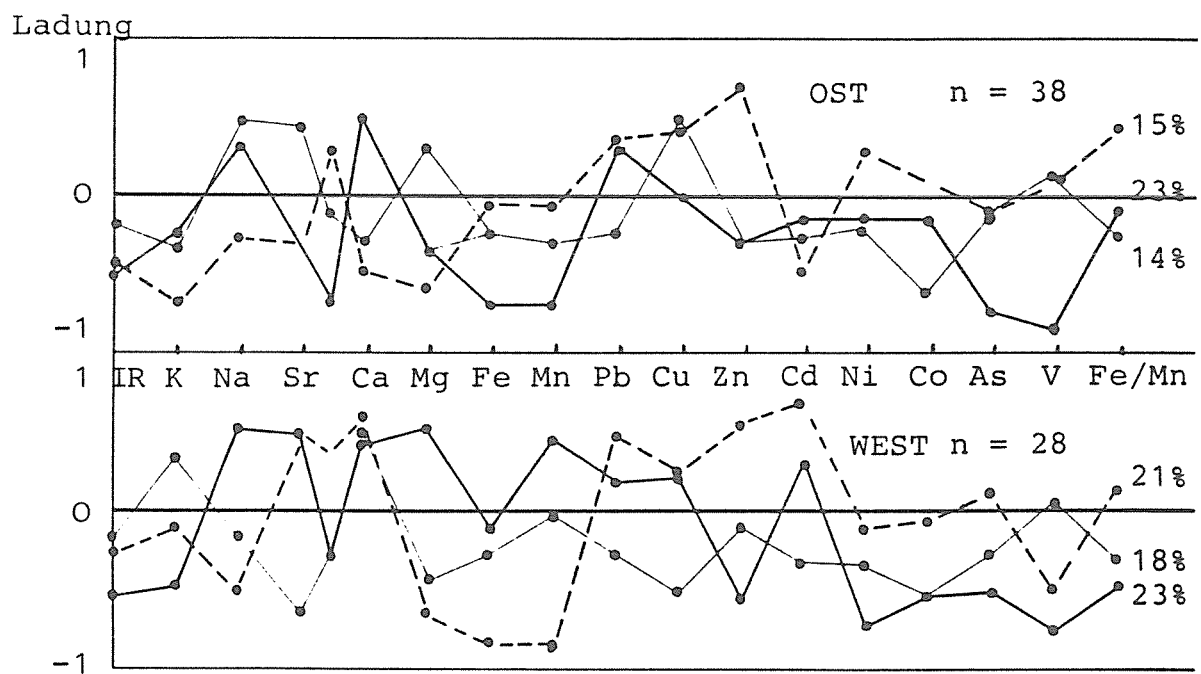


Abb. 21: Darstellung der Faktorladungen zu Elementgehalten von Kalken des Probengebietes Heddinghausen E und W; n = Probenanzahl, % = Anteil des Faktors an der Gesamtvarianz; — Faktor 1, --- Fak.2, — (dünn) Fak.3





berechnungen auf Zusammenhänge, die für geochemische Überprägungen charakteristisch sind (Tab. 16, 17; Abb. 21). Auch hier ist der erste Faktor mit nur 23 % der Gesamtvarianz nicht dominierend (Hedd.-E: 23 %). Die ersten 5 Faktoren belegen jedoch bereits ca. 83 % der Spur (Hedd.-E.: 69 %). Ein gewisses einheitliches geochemisches Überprägungsmuster ist somit angedeutet. Die für Heddinghausen E festgestellte Gruppe der Buntmetalle wird hier bereits in Faktor 1 sichtbar. Außerdem ist die Assoziation weiterer Elemente zu erkennen (Na, Sr, Ca, Mg).

Faktor 2 (21 %) zeichnet sich durch den scharfen Gegensatz Ca-Mg aus. Hierbei handelt es sich nicht um eine durch den Kontrast Kalzit-Dolomit verursachte Pseudokorrelation, da Mg nur in ppm-Anteilen in Kalk enthalten ist.

Die halbquantitative Auswertung der graphischen Darstellungen zu den Korrelationsberechnungen (Tab. 17) zeigt wiederum die Gruppe der Buntmetalle als ein Cluster. Jedoch sind die Gruppen der Silikatelemente und Erzmehalle nicht feststellbar. Von besonderer Auffälligkeit ist die Elementkombination Na-Sr-Mg mit jeweils positiver Korrelation. Hervorzuheben sind weiterhin die vielen Beziehungen von Na und Sr zu anderen Elementen. So sind Na und Sr positiv zu Pb und Cd korreliert. Zn weist gegen Na und das mit ihm verknüpfte Mg eine negative Beziehung auf.

Somit gleichen sich die beiden Gebiete von Heddinghausen zwar hinsichtlich der Elementkonzentration. Die Korrelationsmuster differieren jedoch deutlich. Sie verweisen auf unterschiedliche geochemische Überprägung, die für das Gebiet Hedd.-W evident wird. Die Überprägung dürfte auf die starke tektonische Beeinflussung des Gebietes Hedd.-W zurückzuführen sein. Hier sind geeignete Bedingungen zu Lösungsumsätzen gegeben. Maßgebend scheinen Na- und Sr-haltige Wässer zu sein, durch deren Einwirkung Zn umverteilt wurde (negative Korrelation). Die Buntmetalle, evtl. auch Pb und Cd, wurden durch die Lösungen nicht beeinflusst.



In jedem Falle ist die geochemische Überprägung des Gebietes Hedd.-W lediglich als Umverteilung von Elementen ohne Zufuhr von Erz- oder Buntmetallen zu verstehen.

Wie vorliegende Diskussion zeigt, muß bei der Dateninterpretation die geologisch-tektonische Situation des Probenareals als sehr kritisch angesehen werden. Folgerungen aus über große Areale gemittelten Datensätzen können sich widersprechen und führen somit zu keiner konsistenten Information. Hieraus folgt die Notwendigkeit der möglichst engen Fassung auf ein Probenareal, das eindeutig durch klare geologisch-tektonische Rahmenbedingungen definiert ist.

Im vorliegenden Fall wurde das Untersuchungsgebiet Heddinghausen schließlich wie folgt untergliedert (Abb. 22a):

- Heddinghausen E (ME 2): tektonisch gering beeinflusst
- Hedd.-SE (ME 3):            tektonisch stark beeinflusst
- Hedd.-S (ME 4 W):        tektonisch vorgezeichnete Randlage zum Buntsandstein.

Aus Abb. 14a geht die Effizienz dieser Unterteilung hervor: Die gestörten Gebiete weisen eine positive Zn-Anomalie auf, während Areal ME 2 ohne Anomalien bleibt. Somit ist schließlich das Gebiet ME 2 geeignet, Informationen über den Background zu geben. Das entsprechende Korrelationsschema weist auf folgende (trivial zu deutende) Elementkombinationen hin (Tab. 18):

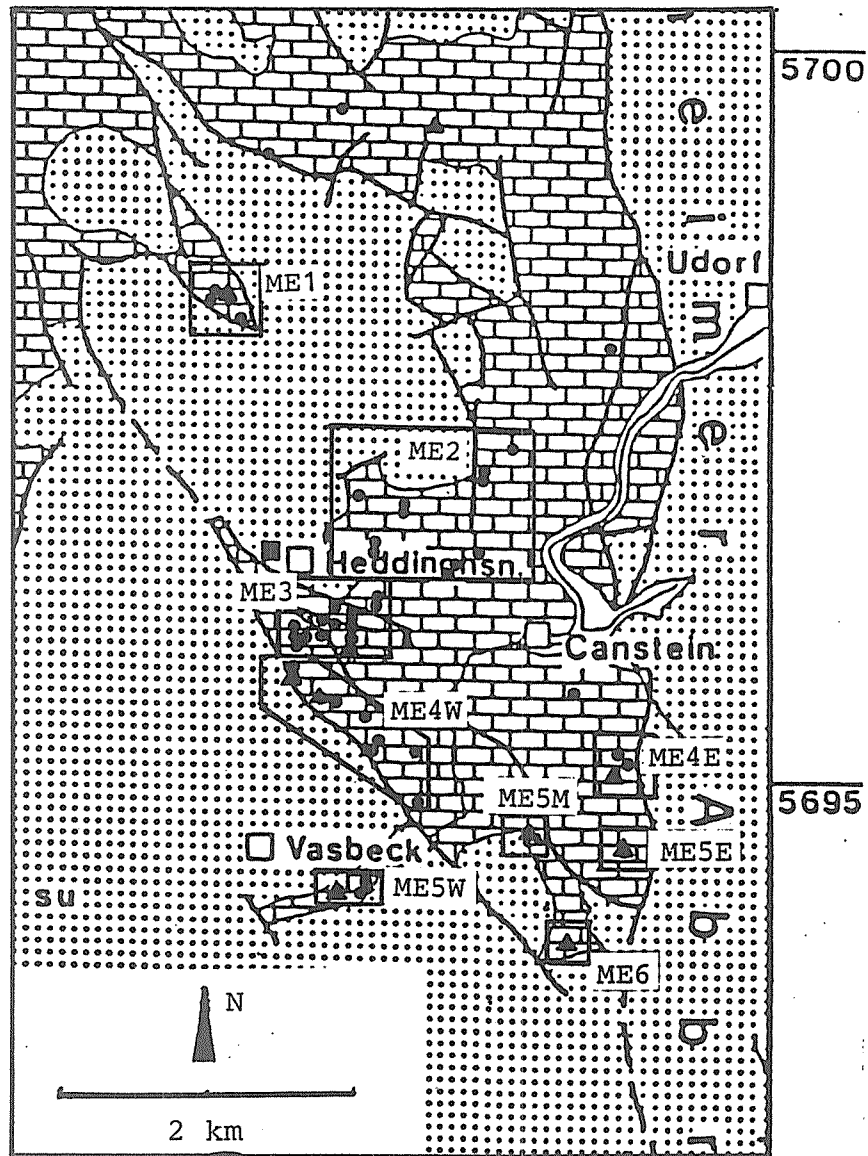
- Pb, Zn, Cd
- Elemente der Silikat- bzw. Oxid-Hydroxid-Gruppe: Fe, Mn, Mg, Ba, V.

Das Gebiet Heddinghausen-Süd (Hedd.-S.) zeigt eine mäßige Zn-Anreicherung. Die Überprägung resultiert in einem deutlich verschiedenen Korrelationsschema (Tab. 19), das jedoch hier lediglich als Befund dargestellt wird:

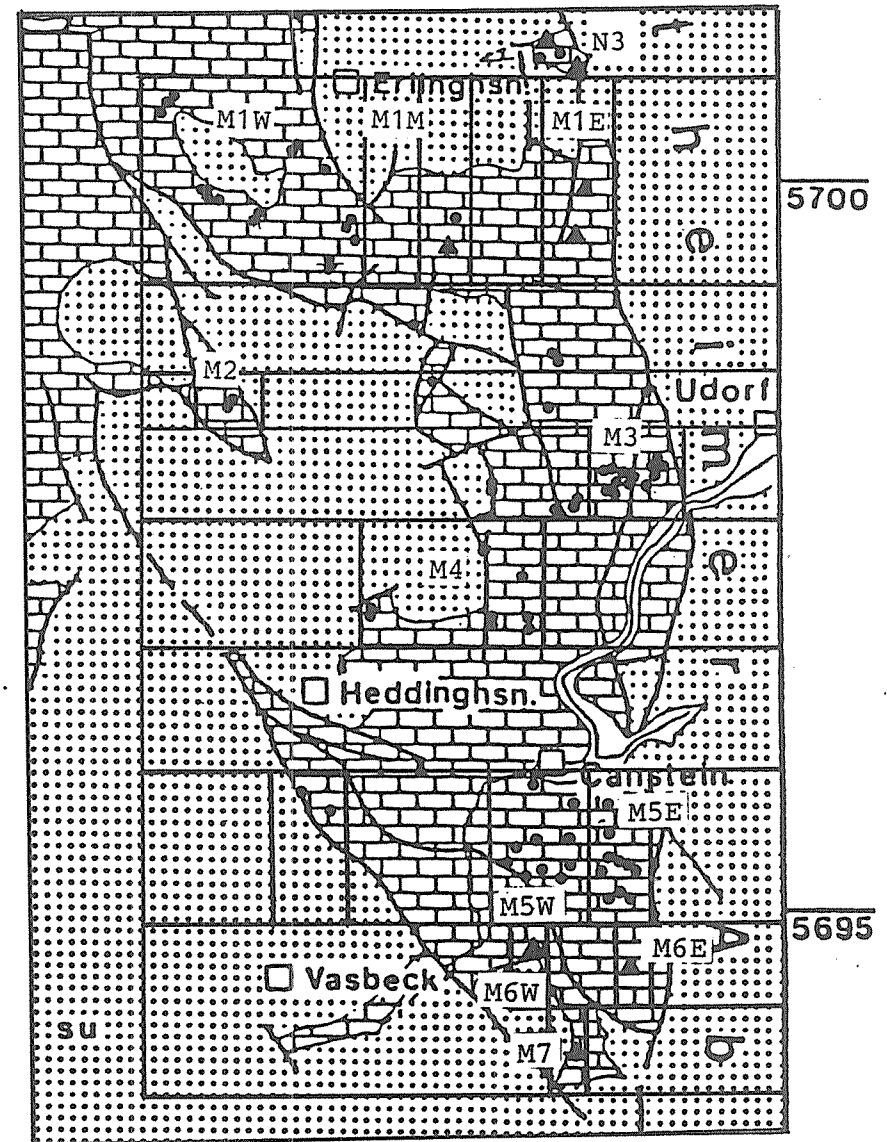
- Zn bleibt mit den Erzmعادallen schwach korreliert;
- ein Cluster von Buntmetallen ist sowohl mit dem Silikatanteil als auch Fe und Mn korreliert;
- Na, Mg und Sr bilden eine Elementgruppe;

Abb. 22: Position der Probenpunkte im Ostareal (Umgebung Heddinghausen; Signaturen vgl. Abb. 20)

a) Kalk



b) Dolomit





- Pb und Cd sind mit Sr assoziiert.

Das stark gestörte Gebiet Hedd.-SE ist durch eine noch stärkere Zn-Anreicherung charakterisiert. Ein Erzmetallcluster fehlt völlig (Tab. 20); vielmehr sind Zn und Cd negativ korreliert. Ebenso fehlt die Assoziation der Buntmetalle und die Kontrolle des Silikatanteils. Erhalten sind jedoch die Elementgruppe Na, Mg, Sr sowie der Zusammenhang von Na und Mg mit Fe, Mn, Zn und Cd. In allen drei Gebieten bleibt außerdem die Beziehung Fe-Mn bestehen.

Das Auftreten von Elementclustern und deren Beziehungen kann wie folgt zusammengefaßt werden, wobei bedeutet

1: Zn, Cd, Pb;

2: Ni, Co, As, V;

3: Mg, Sr, Na;

4: Fe, Mn;

+: Gruppe bzw. positive Korrelation (bedingt) vorhanden

-: Gruppe nicht bzw. negative Korrelation (bedingt) vorhanden

Gebiet	1	2	3	4	1/3	4/3	2/4	tektonische Beeinflussung
ME 2	+			+				gering
ME 4 W	(+)	+	+	+	(+)	(+)	+	mäßig
ME 3	(-)		+	+	-/+	(+)		stark

Aus der Zusammenfassung zeigt sich:

- Zunehmende tektonische Beeinflussung löst das Erzmetallcluster auf, bzw. es wird zumindest gestört.
- In gestörten Gebieten liegt die Kombination Mg, Sr und Na vor. Die Erzmetalle sowie Fe und Mn werden durch diese Gruppe beeinflusst.
- Das mäßig gestörte Gebiet ist durch das Buntmetall-Cluster und dessen teilweise Assoziation mit Fe und Mn charakterisiert.

Vor der Durchmusterung weiterer Areale im östlichen Kalkgebiet

des Untersuchungsraumes soll den eher unauffälligen Gebieten von Heddinghausen kontrastmäßig die geochemische Anomalie Silberkuhle gegenübergestellt werden.

#### 4.8.1.2 Kalke Silberkuhle

Lage (Abb. 8a):  $x = 3'491'680 - 3'491'800$   
 $y = 5'692'480 - 5'692'550$ .

Anzahl der Proben:  $n = 67$

Fläche: ca.  $0.1 \text{ km}^2$ .

Das Gebiet der Silberkuhle stellt einen Zechsteinhorst dar, der inselartig im Buntsandstein ausbeißt. In die Auswertung wurde neben Proben von Tagesaufschlüssen auch Material folgender Bohrungen (Gelsenberg) einbezogen:

B 1 - 2:  $x - 3'491'870$ ;  $y - 5'692'440$   
 B 3 :  $x - 3'491'840$ ;  $y - 5'692'550$   
 B 4 :  $x - 3'491'880$ ;  $y - 5'692'340$ .

Die Bohrungen setzen jeweils im Buntsandstein auf, erreichen jedoch nach ca. 10 m den Zechstein Z 3.

Zur statistischen Auswertung wurden die Meßresultate aller Kalkproben herangezogen (Datensatz ohne alle Extremwerte). Die Ergebnisse der Korrelationsberechnungen sind in Tab. 21, die der Faktorenanalyse in Tab. 23 und in Abb. 23 zusammengestellt. Der erste Faktor umfaßt 36% der Gesamtvarianz. Nach Einbeziehung der weiteren zwei Faktoren sind schon 74 % der Gesamtvarianz berücksichtigt. Bereits hieraus ist auf eine signifikante geochemische Überprägung zu schließen. Wie die abnorm hohen Elementgehalte der Kalke indizieren, liegt hier im Gegensatz zu dem Gebiet Heddinghausen eine Überprägung mit Stoffzufuhr vor.

Aus der Faktorenanalyse und den mittels der x-y-Darstellungen abgeleiteten Elementkombinationen ergeben sich folgende Resultate:

Tab. 20:

E-3 (Kalk, Heddinghausen SE; n = 19) x = 349 2000 - 349 4000  
y = 569 5784 - 569 6323

+ : positive Korrelation  
- : negative Korrelation

++ : Korrelation deutlich  
( ) : Korrelation undeutlich

	IR	MG	K	NA	SR	BA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	CA
IR		+	+					-								-	-
MG	+			+	++	+		(+)	--		+	(+)				+	
K	+	+				-											-
NA		++			(+)	+	+	+	-		+					+	
SR		+		(+)								(+)					
BA			-	+					(+)								
FE				+				++							+	++	
MN	-	(+)		+			++									++	
ZN		--		-		(+)					-						
PB																	
CD		+		+					-								
CU		(+)			(+)												
NI																	
CO																	
AS							+									+	
V	-	+		+			++	++								+	
CA	-		-														

Tab. 22:

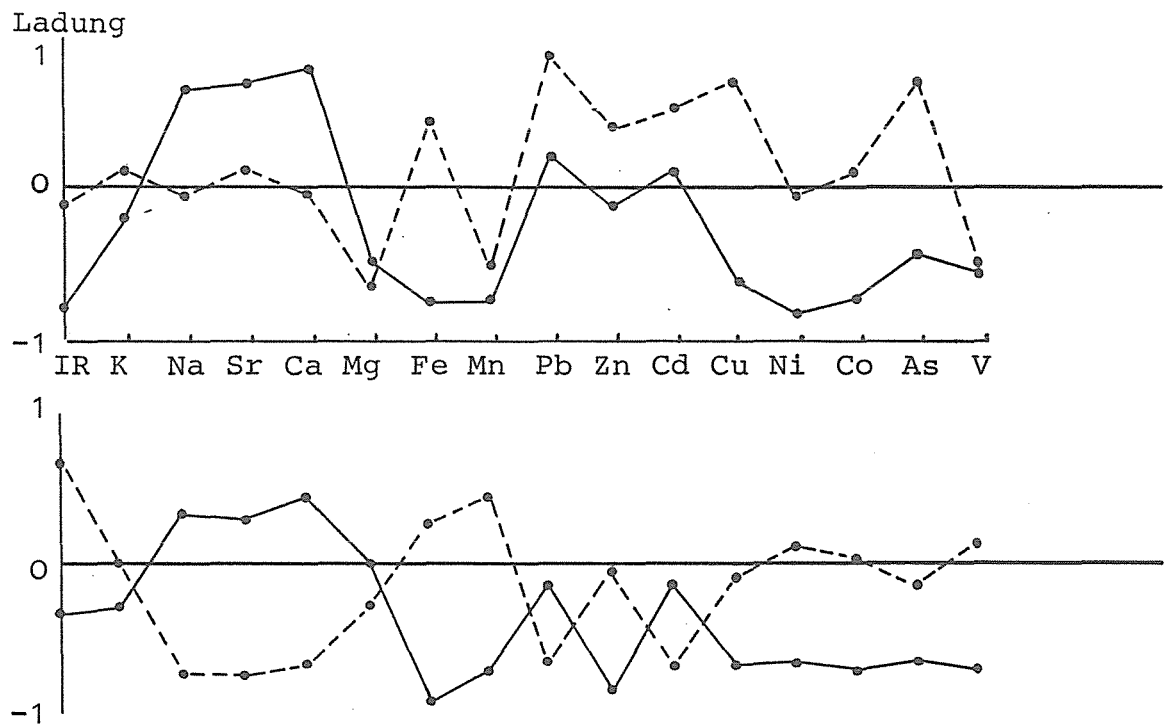
Silberkuhle (Kalk; alle Proben) x = 349 1680 - 349 1800  
y = 569 2500 - 569 2550

+ : positive Korrelation  
- : negative Korrelation

++ : Korrelation deutlich  
( ) : Korrelation undeutlich

	IR	MG	K	NA	SR	BA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	CA
IR																	
MG							+	+					+	(+)		+	
K																	
NA					+		-	(-)	-			(-)	-	(-)		-	
SR				+				-									
BA																	
FE		+		-				+	+			+	+	+	+	+	
MN		+		(-)	-		+			-			+			+	
ZN				-			+				+	+		+			
PB								-			+						
CD									+	+		+					
CU				(-)			+		+		+			+	+		
NI		+		-	-		+	+						+		+	
CO		(+)		(-)			+		+			+	+		+	+	
AS							+					+		+			
V		+		-			+	+					+	+			
CA																	

Abb. 23: Darstellung der Faktorladungen zu Elementgehalten von Kalken der Silberkuhle;  
 oben: hochsignifikante Extremwerte entfernt  
 unten: alle Extremwerte entfernt  
 — Faktor 1    ---- Faktor 2



- Kontrollen der Elementgehalte durch den Silikatanteil sind nicht nachweisbar.
- Positive Korrelationen scheinen vorzuliegen für die Elemente Fe, Mn, Ni, Co und V. Der röntgenographisch ermittelte Dolomitanteil zeigt jedoch keine Beziehung zu diesen Elementen.
- Das geschlossene Buntmetall-Cluster ist mit Fe, teilweise mit Mn und Zn assoziiert.
- Die Erzmatalle sind nur teilweise miteinander positiv korreliert (Zn-Cd, Pb-Cd).
- Auffällig ist die deutlich negative Korrelation von Na zu den Buntmetallen, Fe, Mn und Zn.

Bezogen auf die aus dem Areal Heddinghausen abgeleiteten Folgerungen weist das vorliegende Elementcluster für den Bereich Silberkuhle auf einen nur geringen Störungsgrad hin. Dies wird durch die Geländesituation bestätigt: Im gesamten Bereich der Mineralisation Silberkuhle werden im tektonischen Kontakt zum Z 3 die Grenzsande des Unteren Buntsandstein angetroffen. Da der Z 3 hier nur 19 m Mächtigkeit erreicht, ist mit einem geringen Versatz zu rechnen (< 10 m).

Die bislang vorliegenden Beobachtungen lassen folgende Schlüsse zu: Geochemische Überprägungen treten nur in Bereichen mit Möglichkeiten zum Lösungs-transport auf, d.h. im Umfeld von tektonischen Zonen. Die Überprägungen sind assoziiert mit den Elementen Na, Sr, z.T. Ca und Mg.

Dieser Befund weist auf die Salinität bzw. Ionenstärke der Lösungen als wesentlichen Parameter für die geochemischen Prozesse dieses Raumes hin. Da Na, Sr, Ca und Mg in leicht löslicher Form im gesamten Bereich in den Zechstein-Evaporiten zur Verfügung stehen, ist die Bedeutung der "Evaporitelemente" für die Umlagerungsvorgänge und die Anlage der Anomalien evident. Lösungen in sulfatischer und chloridischer Form können, ausgehend von den evaporitischen Beckensedimenten, entlang Störungszonen perkolieren und die Stoffumlagerungen steuern.



#### 4.8.1.3 Vasbeck-Canstein-Heddinghausen

Lage des Ostareales:  $x = 3'491'400 - 3'496'000$

$y = 5'693'500 - 5'698'500$

Anzahl der Proben:  $n = 136$

Anzahl der Detailgebiete: 9 (vgl. Abb. 22),

Fläche: ca. 23 km<sup>2</sup>.

Die Aufgliederung von 136 Proben in 9 Populationen (Einzelgebiete) resultiert in Datensätzen, die für eine umfangreiche statistische Bearbeitung nicht hinreichen. Wie sich zeigen wird, ergeben sich auf Grund der Konsistenz der resultierenden Ableitungen eindeutige Interpretationen auch aus diesen kleinen Datenpopulationen.

Die Mittelwerte der einzelnen Gebiete sind in Tab. 6 und 7 aufgelistet. In Tab. 24 sind der Übersichtlichkeit halber nochmals die standardisierten Werte einzelner Elemente und Elementgruppen für das Arbeitsgebiet Ost im Vergleich zu den Gesamt-Mittelwerten angeführt.

Die hohen Buntmetallgehalte und insbesondere die Gehalte des weniger mobilen V in den Aufschlüssen E 4 E, E 5 W, E 5 M und E 5 E (Abb. 22) sind nicht auf erhöhte Silikatanteile in den Proben zurückzuführen. Vielmehr beruhen sie auf der geologischen Konstellation im Bereich der Probenpunkte.

Die durch besonders hohe Konzentrationen ausgezeichneten Punkte E 5 M und E 4 E passen sich sehr genau in die Fortsetzung der von Zollhaus über die Silberkuhle verlaufenden Schwarzschiefer ein. Die Punkte E 5 W und E 5 E gehören dem distalen Bereich dieses Verlaufs an, wobei E 5 E auf Grund seiner Position am Westheimer Abbruch eine intensivere Stoffzufuhr erhalten haben dürfte als E 5 W. Die höchsten Elementgehalte beschränken sich auf solche Punkte, zu welchen die bereits dargestellten Bedingungen zur Bildung von Anomalien gegeben sind (E 4 E, E 5 E):

Tab. 24: Abweichungen der Mittelwerte der Einzelgebiete vom Mittelwert des Gesamtareales (standardisierte Form aus Tab. 8; - = Verarmung, + = Anreicherung); Summe 1 = Pb, Zn, Cd; Summe 2 = Fe, Mn, Cu, Ni, Co, As, V.

GEBIET	ABKÜRZUNG	NR.	SR	NA	PB	ZN	CD	SUMME1
Heddinghsn N	E1	26	1.5	0.5	-1.2	-0.9	-1.3	-3.4
Heddinghsn E	E2	19	6.9	2.0	-3.2	-1.7	-0.7	-5.6
Heddinghsn SE	E3	21	0.0	0.9	-2.7	-0.3	2.0	-1.0
Vasbeck N	E4W	20	-0.5	0.6	-1.7	-0.5	0.0	-2.2
Canstein SE	E4E	27	-9.1	0.8	-1.8	1.8	3.0	3.0
Vasbeck SE	E5W	28	1.7	0.9	-1.2	1.5	0.3	0.6
Vasbeck E	E5M	29	0.9	2.3	-0.5	-0.7	0.0	-1.2
Canstein SSE	E5E	30	-0.6	0.9	1.5	-0.1	4.3	5.7
Canstein S	E 6	31	-1.7	1.6	-0.3	1.2	0.3	1.2

GEBIET	ABKÜRZUNG	FE	MN	CU	NI	CO	AS	V	SUMME2
Heddinghsn N	E1	0.8	0.1	-1.4	1.0	2.0	4.4	0.0	6.9
Heddinghsn E	E2	0.7	-0.2	1.3	1.3	-0.5	1.6	-0.2	4.0
Heddinghsn SE	E3	0.4	-0.3	0.6	2.5	1.5	1.6	0.6	6.9
Vasbeck N	E4W	0.9	0.5	-0.5	-2.0	0.0	-1.1	-0.8	-1.2
Canstein SE	E4E	0.0	1.2	7.0	14.0	16.0	8.0	5.2	51.4
Vasbeck SE	E5W	1.2	1.1	3.2	4.5	1.0	3.5	1.8	16.3
Vasbeck E	E5M	4.2	2.1	9.7	16.0	12.0	9.0	2.8	55.8
Canstein SSE	E5E	2.8	1.7	12.0	4.5	10.0	4.4	2.6	38.0
Canstein S	E 6	3.7	0.2	0.4	-4.3	-3.0	-0.2	-2.0	-5.2

- tektonische Zone (Westheimer Abbruch),
- Schwarzschiefer im Untergrund,
- Nähe zu mächtigen Evaporiten.

Auffällig ist die gegenüber dem Background und den übrigen Buntmetallen extreme Anreicherung von Cu im Verlauf des Westheimer Abbruches.

Die Resultate der x-y-Darstellungen sind in Tab. 18-20 und 25-30 zusammengefaßt. Da bei dem Umfang der anfallenden Korrelationswerte die für eine schlüssige Interpretation notwendige Übersichtlichkeit verloren geht, sind die Korrelationstabellen weiter kondensiert (Tab. 31). Zu den Evaporitelementen in Tab. 31 ist anzumerken, daß je nach Lokalität eine andere Kombination auftritt. Die Einzelelemente, welche bei der untersuchten Lokalität mit Erz- und Buntmetallen korrelieren, sind daher in Tab. 31 (Spalte 4) jeweils gesondert aufgeführt.

Der Vergleich des Verhaltens der Elementgruppen zwischen den einzelnen Detailgebieten zeigt folgende Resultate:

a) Buntmetalle:

Die Zufuhr von Buntmetallelementen in die Zechsteinserien ist in besonderem Maße in Bereichen über den unterkarbonischen Schwarzschiefern (cdl) feststellbar (Spalten 10-12). Vor allem die Nähe zum Liefergebiet, aber auch der Störungsgrad scheinen die Gehalte zu kontrollieren.

Unter diesem Aspekt ist eine Reihung der Lokalitäten, den Gehalten entsprechend, leicht verständlich (geordnet in fallender Konzentrationsreihenfolge).

- 4 E: unmittelbar über cdl, hoher Störungsgrad
- 5 M: unmittelbar über cdl, geringer Störungsgrad
- 5 E: größere Entfernung zu cdl, hoher Störungsgrad
- 5 W: größere Entfernung zu cdl, geringer Störungsgrad.

Der Zusammenhang Buntmetalle-Evaporitlösungen ist durch die Korrelationen belegt. Sie sind auffälligerweise überwiegend negativ und verweisen somit neben der Funktion der Evaporit-

Tab. 25:

[illegible]

+	:	positive Korrelation	++	:	Korrelation deutlich
-	:	negative Korrelation	()	:	Korrelation undeutlich

	IR	MG	K	NA	SR	BA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	CA
IR			+					(-)									
MG				--	--					-							
K	+									+							
NA		--			++		-	-			--	-		-			+
SR		--		++			-			+							++
BA									+								
FE				-	-				(+)						+		
MN (-)				-							+				+	+	+
ZN						+	(+)										
PB		-	+		+												+
CD				--				+				++			+		
CU				-							++					+	
NI																	(-)
CO				-													
AS							+	+			+						
V								+				+					
CA				+	++		+		+			(-)					

Tab. 26:

E-4E (Kalk, Canstein; n = 13)

x	=	349	4750	-	349	5500
y	=	569	4705	-	569	5784

+ : positive Korrelation                    ++ : Korrelation deutlich  
- : negative Korrelation                    ( ) : Korrelation undeutlich

IR	MG	K	NA	SR	BA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	CA
IR			-	+	+	+	+		+							-
MG				+			+	+	+	+					+	-
K							+									
NA	-			+		-			-		-	+			+	
SR	+	+		+						(+)					+	-
BA	+					+	+			+						
FE	+			-	+			(+)			(+)			+		
MN	+	+	+		+			+	+				-			-
ZN	+					(+)	+		++	(+)			-		+	+
PB	+	+		-			+		++	+						-
CD	+			(+)	+			(+)	+							(-)
CU				-		(+)										
NI				+			-	-								
CO																
AS						+		+								
V		+		+	+			+								
CA	-	-		-			-	-		(-)						



```
E-5E (Kalk, Canstein SSE; n = 19)  x = 349 4750 - 349 6000
                                     y = 569 4068 - 569 4705
```

```
+ : positive Korrelation      ++ : Korrelation deutlich  
- : negative Korrelation      () : Korrelation undeutlich
```

	IR	MG	K	NA	SR	BA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	CA
IR				(-)	-	+		(+)	-						+	+	
MG					-		+		-	(-)	-				+		
K																	
NA	(-)						-	-				+					
SR	-	-					(-)	-	(+)	+		(+)			-	-	+
BA	+																
FE		+		-	(-)			+	-	-					+		
MN	(+)			-	-		+		-	-	-				+	+	
ZN	-	-			(+)		-	-		+	+	+		-	-	-	
PB		(-)			+		-	-	+		+	+			-	-	+
CD		-						-	+	+		+			-	-	
CU					(+)				+	+	+			-	-		
NI														-	-		-
CO									-			-	-		-		
AS	+	+			-		+	+	-	-	-	-	-	-		+	-
V	+				-			+	-	-	-				+		
CA		-			+					+				-	-		

```
E-6 (Kalk, Canstein S; n = 9)      x = 349 4700 - 349 4750
                                     y = 569 3500 - 569 4068
```

+ : positive Korrelation                    ++ : Korrelation deutlich  
- : negative Korrelation                    () : Korrelation undeutlich

IR	MG	K	NA	SR	BA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	CA
IR			-	-							+	+				
MG			+			+										
K			+	+												-
NA	-	+	+	++	-	+		-								++
SR	-		+	++	-											
BA			-	-						(+)						
FE		+		+			+								+	
MN						+										
ZN			-							(+)(+)				+		
PB								(+)		+						+
CD					(+)			(+)	+				-			(+)
CU																
NI	+									-			+			
CO	+											+				
AS								+								
V						+										
CA			-	++					+	(+)						

Tab. 31: Zusammenfassung der Korrelationsdaten Kalk aus Tab. 20 - 22 und 25 - 30

Gebiet	Abkürzung (Abb.21)	Probenanzahl	Gruppenbildungen			Gruppenkorrelationen			Anmerkungen zur geol. Situation			Grad der Stoffumlagerung (Tab.24)	
			Erzmet. (E)	Buntmet. (B)	Evap.-elem. (P)	A/B	A/P	B/P	Störg.-grad	Nähe zu Evap.	Basem. (verm.)	Erzmet.	Buntmet.
Spalte	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Hedd.N	E 1	8	o	o	Na,SR,Ca	o	±	(-)	++	+	Diabas	-3	+ 8
Hedd.S	E 2	12	+	o	o	o	o	o	o	o	Devon	-6	+ 3
Hedd.SE	E 3	19	o	o	Na,Mg,Sr	o	±	(+)	++	+	Devon	-1	+ 6
Vasbeck N	E 4 W	26	+	++	Na,Mg,Sr	o	+	o	+	++	Devon	-2	- 1
Canst. SE	E 4 E	13	+	o	Na,Mg,Sr	(±)	+	±	++	++	Kulmsfr	+9	+56
Vasbeck SE	E 5 W	14	o	+	(Na,Sr)	(+)	(-)	(-)	o ?	++	O'Devon/ U'Karb.	+2	+13
Vasbeck E	E 5 M	18	+	+(+)	Sr,Ca	-	+	-	+	o	Kulmsfr	-1	+46
Canst. SSE	E 5 E	19	++	--	Sr,Ca	-	+	-	++	++	Kulmsfr	+5	+26
Canst. S	E 6	9	+	o	Sr,Na,Ca	o	±	o	++	++	Kulm- grauw.	+1	- 5

Erläuterungen: + = positive Korrelation, Störungsgrad, Nähe zu Evaporiten, Stoffzufuhr deutlich;

++ = sehr deutlich;

o = keine Beziehung;

- = negative Korrelation;

± = Elemente der einzelnen Gruppe weisen sowohl positive als auch negative Korrelation zu weiteren Gruppen auf;

(+) = Korrelationen gelten nicht für alle Elemente der Gruppe;

n = Anzahl der berücksichtigten Proben

Stoffzufuhr: gerundet aus Tab. 24

lösungen als Zufuhragens auf ihre (re-)mobilisierende Wirkung. Die negativen Korrelationen treten besonders deutlich in den Gebieten mit hoher Stoffzufuhr, also intensiver geochemischer Überprägung hervor (4 E, 5 W, 5 M, 5 E; vgl. Tab. 31).

In Bereichen mit hohem Störungsgrad (Westheimer Abbruch) und somit starker Perkolation von Lösungen aus dem unmittelbar östlich anschließenden Evaporitbecken führt die Zufuhr von Salinarlösungen vermutlich geradezu zu einer chromatographischen Auftrennung der Buntmetalle. So weisen die Buntmetalle im Bereich 4 E (hoher Störungsgrad) keine Korrelation auf. In einem weiteren Gebiet mit ähnlichem Störungsgrad (5 E) liegt schließlich neben der negativen Korrelation der Buntmetalle zu den Evaporitelementen die negative Korrelation der Buntmetalle untereinander vor. Die Buntmetalle werden also nicht nur von den Salinarelementen verdrängt; sie verdrängen sich vielmehr zusätzlich gegenseitig, wobei dennoch insgesamt die Anreicherung erhalten bleibt.

Hieraus resultiert für alle Gebiete mit erhöhtem Buntmetallgehalt eine generell gemeinsame Zufuhr dieser Elemente, die bei geringer Perkulationsrate von Evaporitlösungen ohne nachweisbare Dispersion (im Sinne von OGATA & BANKS, 1961) gemeinsam abgelagert wurden und daher positiv korrelieren. Bei hoher Perkulationsrate findet deutliche Dispersion statt. Eine Quantifizierung von Elementumlagerungen der Buntmetallgruppe in Abhängigkeit zur geographischen Nähe von Evaporiten und der Menge der perkolierenden Salzlasten ist nicht möglich. Vielmehr muß bei sehr hohem Durchsatz von Evaporitlösungen mit dem Weitertransport der evtl. zunächst fixierten Elemente gerechnet werden. Somit kann ein geringer Durchsatz von mit Buntmetallen beladenen Evaporitlösungen einen höheren Anreicherungseffekt verursachen. Hieraus folgt, daß der Störungsgrad eines Gebietes allein noch kein Maß für dessen Höffigkeit darstellt.



## b) Erzmetalle

Analog zu den Buntmetallen beschränken sich die Anreicherungen der Elemente der Erzmetalle in den Zechsteinkalken generell auf die Bereiche über den unterkarbonischen Schwarzschiefern (cd1). Wie ein Vergleich der Anreicherungsfaktoren in Tab. 31 (Spalte 5 und 11) indiziert, liegt jedoch keine direkte Korrelation im Verhalten der Aufkonzentrierung beider Gruppen vor.

Während die Interelementkorrelationen der Buntmetalle vom Störungsgrad des jeweiligen Gebietes kontrolliert werden, zeigt sich bei den Interelementbeziehungen der Erzmetalle keine eindeutige Abhängigkeit von weiteren Parametern. Im Gegensatz zu den Buntmetallen, die eher negative Beziehungen zu den Evaporiten aufweisen (Spalte 7), sind bei den Erzmetallen positive Korrelationen zu Na, Mg, Sr und Ca dominant. Hieraus folgt, daß bei den Erzmetallen das für die Buntmetalle erstellte Transport-, Fixierungs- und Remobilisierungsmodell nicht anwendbar ist. D.h., während bei den Buntmetallen ein- und dieselbe Sulfat-Chlorid-Lösung (mit unterschiedlicher Zusammensetzung) sowohl als Adduktor als auch Mobilisierungsmittel fungiert, scheint bei den Erzmetallen keine Verdrängung durch Evaporitlösungen aus den Zechsteinkalken stattgefunden zu haben. Auch das bei den Elementen der Buntmetalle feststellbare Phänomen der gegenseitigen Verdrängung (5 E) tritt nicht auf.

Zur Deutung dieser Beobachtung bietet sich ein unterschiedliches Bindungsverhalten an. Die Korrelationen der Buntmetalle umfassen Fe und Mn, die in diesem Elementspektrum quantitativ eindeutig dominieren (vgl. Tab. 6). Auf diese beiden Elemente sind auch die weiteren Buntmetalle ganz überwiegend bezogen, während deren sonstige Interelementkorrelation zurücktreten kann. Die Beziehung der Elemente Zn, Cd und Pb zu Fe und Mn bleibt eher untergeordnet und ist z.T. auch negativ.

Hiernach ist für die Anreicherung der Buntmetalle eine adsorptive Bindung an Fe- und Mn-Präzipitate auf Kalk-Intergranularräumen des Zechstein zu schließen. Diese Annahme wird durch Dünnschliffuntersuchungen gestützt (Abb. 10d).

Prozesse der Adsorption, Desorption und Verdrängung werden somit leicht verständlich als eine Funktion des Lösungsdurchsatzes und der Salinität des Perkolates. Im Gegensatz hierzu bleiben Pb, Zn und Cd unabhängig von der Salinität. Da Sulfide praktisch nicht vorliegen, indiziert dies die Bindung als Karbonat (Abb. 10a, b).

Die höchsten Erzkonzentrationen im Ostareal befinden sich bei den Lokalitäten 4 E und 5 E, also im Bereich des Westheimer Abbruches über Kulmtonschiefern. Hier ist mit den intensivsten Adduktionsraten aller Elemente zu rechnen. Bezeichnenderweise verdrängen in diesen Bereichen die Elemente der Erzmatalle die Buntmetalle (neg. Korrelationen). Sie zeigen jedoch positive Korrelationen zu den Evaporitelementen, während die Buntmetalle mit diesen eine negative Beziehung aufweisen (Tab. 31, Spalten 5-7). Diese Befunde bestätigen somit das Modell der unterschiedlichen Bindungsarten.

#### 4.8.1.4 Zusammenfassung Gebiet Vasbeck-Heddinghausen-Canstein

- Die Buntmetallgehalte der Zechsteinkalke zeichnen den Verlauf der Kulm-Schwarzschiefer im verdeckten Basement nach.
- Maßgebend für hohe Gehalte sind tektonische Konstellation, Nähe zu Evaporiten und Schwarzschiefern. Nicht maßgebend ist die Perkulationsrate. Mobilisierendes Agens sind Salzlösungen.
- Buntmetalle können sich gegenseitig verdrängen, aber auch von Elementen der Erz- und Evaporitgruppe verdrängt werden (negative Korrelation), vor allem in Bereichen mit hoher Perkulation von Evaporitlösungen. Neben der Verdrängung findet Dispersion statt.
- Die Elemente der Buntmetalle korrelieren positiv vor allem mit Fe und Mn, welche diese Gruppe auch quantitativ dominieren. Ausgehend von dem Befund der leicht möglichen Elution ist die adsorptive Bindung der Buntmetalle an Fe-Mn-Oxid-Hydroxide wahrscheinlich.
- Die höchsten Erzmetallkonzentrationen treten im gestörten Zechsteinkalk in der Nähe der Kulmtonschiefer auf. Beziehun-

gen, die auf Verdrängungserscheinungen der Erzmatalle untereinander verweisen, liegen nicht vor. Außerdem korrelieren Pb, Zn und Cd überwiegend positiv zu den Evaporitelementen. Die Elemente der Buntmetall- und Erzmatalgruppe korrelieren nicht oder negativ.

Dies verweist auf einen Bindungsmechanismus, der Verdrängungen unterdrückt. Karbonatische Bindung wird angenommen.

#### 4.8.2 Untersuchungsgebiet Süd (Gembeck, Zollhaus)

Gembeck: - Lage:  $x = 3'490'450 - 3'492'100$

$y = 5'690'250 - 5'691'300$

- Fläche: ca. 1 km<sup>2</sup>

- Proben:  $n = 17$

Zollhaus: - Lage:  $x = 3'489'320 - 3'490'880$

$y = 5'690'890 - 5'692'050$

- Fläche: ca 1 km<sup>2</sup>

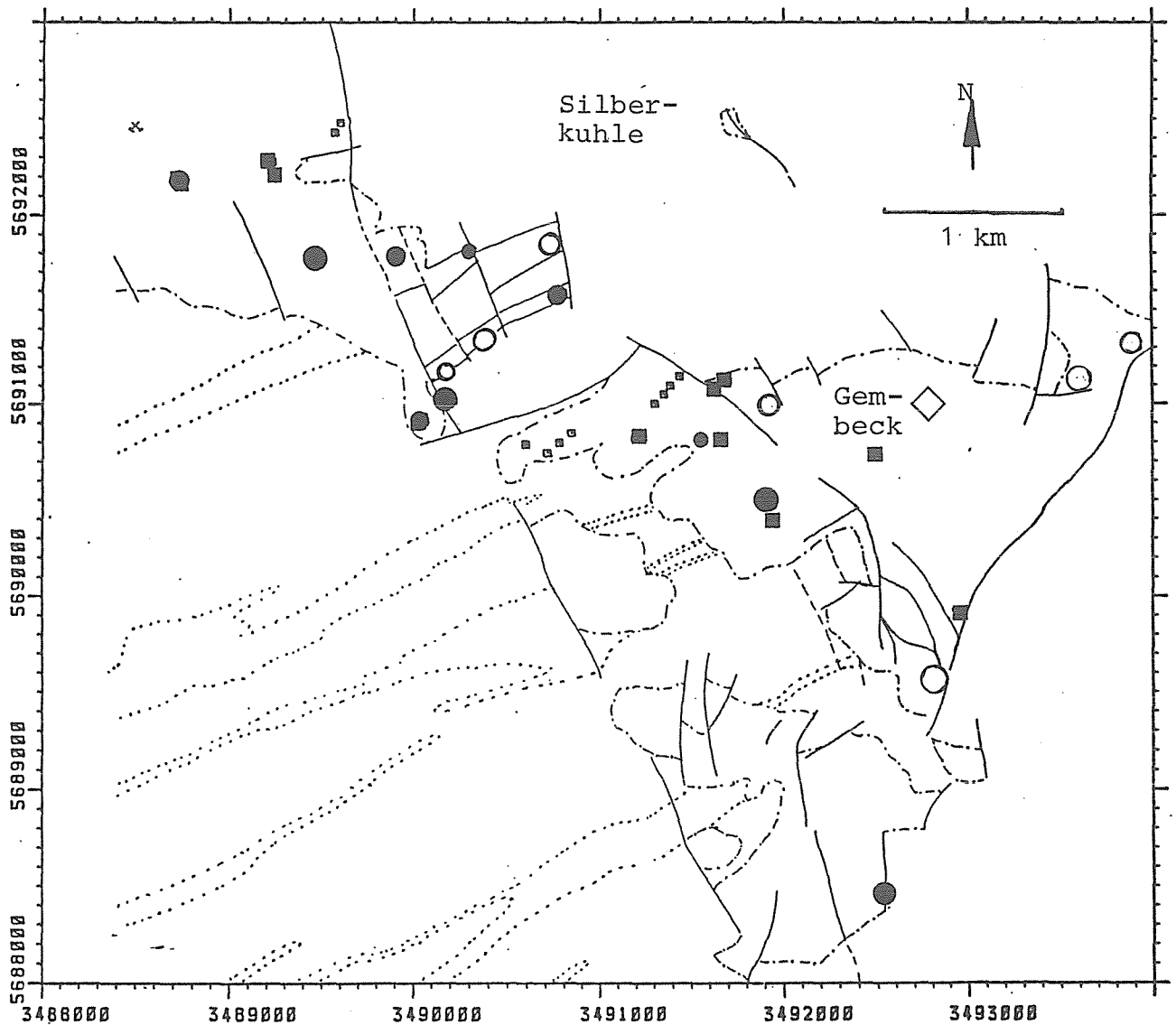
- Proben:  $n = 15$

Die Lage und Probenverteilung in diesen Gebieten ist Abb. 11a und Abb. 24 zu entnehmen.

Die beiden Gebiete bilden etwa parallel mit ca. 70° verlaufende Zechsteinausbisse, die halbinselartig in die Buntsandsteinsedimente des Vasbecker Beckens vorkragen. Das nördliche Gebiet Zollhaus hat die geographisch größere Nähe zum Beckenzentrum und ist somit für stärkere geochemische Überprägung prädestiniert. Entsprechend der Verteilung von Kalk und Dolomit finden sich Kalkproben nur im Ostteil des Areales Gembeck.

Beide Karbonatbereiche werden unterlagert von Sedimenten des Karbon, dessen Abfolgen hier durch Bildung von Spezialmulden und -sätteln wiederholt austreichen. In Verbindung mit den vorhandenen tektonisch beanspruchten Zonen wären somit die Voraussetzungen zur Bildung von Vererzungen gegeben. Werden

Abb. 24: Probennahmepunkte Arbeitsgebiet Süd, Kalke



- X Gipsgrube
- Probenpunkt ohne Anomalie
- Probenpunkt mit Pb-, Zn- Cd-Anomalie
- Probenpunkt mit Buntmetallanomalie (Cu, Ni, Co, As, V)
- Pr.punkt mit Buntmetall- und Pb-, Zn-, Cd-Anomalie
- Störung
- Störung vermutet
- - - Grenze Zechsteinkarbonate
- ..... Grenze Kulm-Kieselschiefer und Alaunschiefer

jedoch die mittleren Elementgehalte verglichen (Tab. 7, 8), so weisen sich beide Areale durch gegenüber dem Background erniedrigte Gesamtgehalte der Bunt- und Erzmatalle aus.

Auffällig ist die Lage der wenigen Anomalien (Abb. 24), die im Bereich des Zollhauser Sporns noch relativ reichlich auftreten. Im Bereich von Gembeck beschränken sie sich auf die Ostrandverwerfung. Meßpunkte am Nordrand des Gembecker Sporns, die ebenfalls in der Umgebung von Störungen liegen, zeigen keine abnormen Elementgehalte.

Die Auswertung der x-y-Darstellungen (Tab. 32 u. 33) zeigt für das Gebiet Zollhaus eine durch positive Korrelationen ausgezeichnete, geschlossene Gruppe der Buntmetalle, jedoch ohne Bezug zu den Evaporitelementen. Bei den Erzmatalen ist lediglich Pb und Zn korreliert. Für alle Erzmatalle liegt eine deutliche Korrelation zu Na vor. Das Gebiet Zollhaus ist somit als geochemisch überprägt anzusehen. Die Erhaltung der Buntmetalle als Cluster ohne Aufspaltung verweist auf einen geringen Störungsgrad mit entsprechend geringer Perkolation von Evaporitlösungen.

Für Gembeck ist keine Assoziation der Buntmetalle festzustellen. Bei den Erzmatalen sind Pb und Cd korreliert, ohne jedoch weitere Beziehungen zu anderen Elementen aufzuweisen. Bis auf den fehlenden Bezug Pb-Zn und die Anomalien der Ostrandstörung gleicht Gembeck somit einem Backgroundgebiet.

Aus der Untersuchung dieser beiden Gebiete bestätigt sich, daß die Ausbildung von Anomalien zwar an Störungen gebunden ist, diese Bedingung jedoch nicht hinreichend ist. Vielmehr ist weiterhin ein gewisses Angebot an mobilisierenden Evaporitlösungen erforderlich. Diese Voraussetzung ist bei Zollhaus durch die im Vergleich zum Gebiet Gembeck größere Nähe zum Maximum des Evaporitbeckens partiell gegeben. Die gleichen Bedingungen sind am Ostrand des Gembecker Sporns erfüllt, da hier unmittelbar im Osten die mächtigen Evaporitserien des marinen Raumes außerhalb des Vasbecker Beckens folgen.

Tab. 32:

Zollhaus (Kalk; n = 15)

x = 348 9315 - 349 0875

y = 569 0890 - 569 2045

+ : positive Korrelation  
 - : negative Korrelation

++ : Korrelation deutlich  
 () : Korrelation undeutlich

IR	MG	K	NA	SR	BA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	CA
IR																
MG					+	+	+		+	+					+	
K			+													
NA		+			-		-	(+)	+	-						
SR							-									
BA	+		-			+	+									
FE	+			-	+		+				+	+			+	
MN	+		-		+	+							+		+	
ZN			(+)						+							
PB	+		+					+								
CD	+		-													
CU												+				
NI						+					+		+			
CO						+	+					+		+	+	
AS													+		+	
V	+					+	+						+	+		
CA																

Tab. 33:

Gembeck - W (Kalk; n = 17)

x = 349 0450 - 349 2100

y = 569 0250 - 569 1300

+ : positive Korrelation  
 - : negative Korrelation

++ : Korrelation deutlich  
 () : Korrelation undeutlich

IR	MG	K	NA	SR	BA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	CA
IR																
MG			-						-	(-)			-		+	
K																
NA	-										+					
SR							-								-	
BA														+	+	
FE							+						+		+	
MN				-		+							+		+	
ZN															+	
PB	-									+		+				-
CD	(-)								+							
CU																
NI			+						+				+			
CO	-						+				+			-		
AS						+							-			
V	+			-		+	+	+								-
CA									-						-	

Signaturen vgl. Tab. 15

#### 4.8.3 Untersuchungsgebiet West (Giershagen)

Lage:  $x = 3'487'000 - 3'491'000$

$y = 5'692'500 - 5'701'000$

Gesamtfläche: ca. 20 km<sup>2</sup>

Anzahl der Detailflächen: 7

Proben:  $n = 152$

Die Lage des Gesamtgebietes, Aufteilung in Detailareale und Probenverteilung ist Abb. 11a und Abb. 25 zu entnehmen. In Tab. 34 sind die Extremwert-bereinigten Mittelwerte z.T. in standardisierter Form aufgelistet. Als Basis der Standardisierung dienten Mittelwerte und Standardabweichung aus Tab. 7 u. 8.

##### a) Buntmetalle

Das südliche Areal (5 W, 5 M, 5 E) befindet sich zwischen dem Sporn von Gembeck-Zollhaus im Süden und demjenigen von Giershagen im N (Abb. 2). Paläogeographisch bildet es eine Bucht. Dieser Situation entsprechend führen die Kalke die höchsten Silikatanteile im landwärtigen Westbereich. Sie nehmen nach E ab. An diese Tendenz direkt gekoppelt sind die Buntmetallelemente Fe, Mn, Cu und V. Auch für Ni, Co und As gilt dieser Trend (Ausnahme: 5 M).

Weiterhin sind die Beziehungen der Buntmetalle zu den Evaporitelementen völlig unterschiedlich. Sie sind für 5 M deutlich vorhanden, fehlen jedoch bei 5 E völlig. Die aus den bisherigen Diskussionen abgeleiteten Befunde bestätigen sich hier erneut, wonach eine intakte Gruppierung der Buntmetalle einen nur geringen Störungsgrad des Gebietes anzeigt (5M, Tab. 35). Eine gewisse Umlagerung mittels Evaporitlösungen geht aus den sowohl positiven als auch negativen Beziehungen zwischen den Buntmetallgruppen und den Evaporitelementen hervor. In diesem Zusammenhang ist nochmals auf das (bauwürdige) Gipsvorkommen im Areal 5 M zu verweisen, das die nahezu ubiquitäre Verfügbarkeit von Salinarlösungen belegt.

Das Gebiet 5 E befindet sich, verglichen mit 5 M, in größerer Nähe zum Beckenzentrum. Die Proben wurden längs der N-S-Störung genommen, welche das Zechsteingebiet vom östlich angrenzenden Buntsandstein trennt. Dem hohen Tektonisierungs- (und Perkola-tions-)grad entsprechend bilden die Buntmetallkorrelationen kein Cluster (Tab. 36).

Die Buntmetallgehalte des Gebietes 4 sind generell gering. Auch hier koinzidieren hoher Störungsgrad und Fehlen von Buntmetall-beziehungen (Tab. 37). Gebiete 3 und 2 sind durch erhöhte Anteile, insbesondere an Ni und Co charakterisiert (Einfluß Diabas?). Die übrigen Buntmetallgehalte liegen jedoch im Durchschnitt des Backgrounds aller Gebiete.

Die Ursache des Fehlens von Beziehungen der Buntmetalle ist bei Areal 2 (Tab. 38) eindeutig störungsgebunden. Für Gebiet 3 kann keine Aussage getroffen werden (Tab. 39).

#### b) Erzmatalle:

Entgegengesetzt zu den Buntmetallen nehmen die Gehalte von Pb und Zn im Gebiet 5 (Südabschnitt) von W nach E zu (Tab. 34). Diese Elemente sind also auf keinen Fall durch den Silikatanteil der Kalke kontrolliert. Im störungskontrollierten Areal 5 E zeigen Zn und Pb die höchsten Konzentrationen in dieser W-E-Traversal. Die Kontrolle von Zn und Cd durch Na und Sr ist eindeutig.

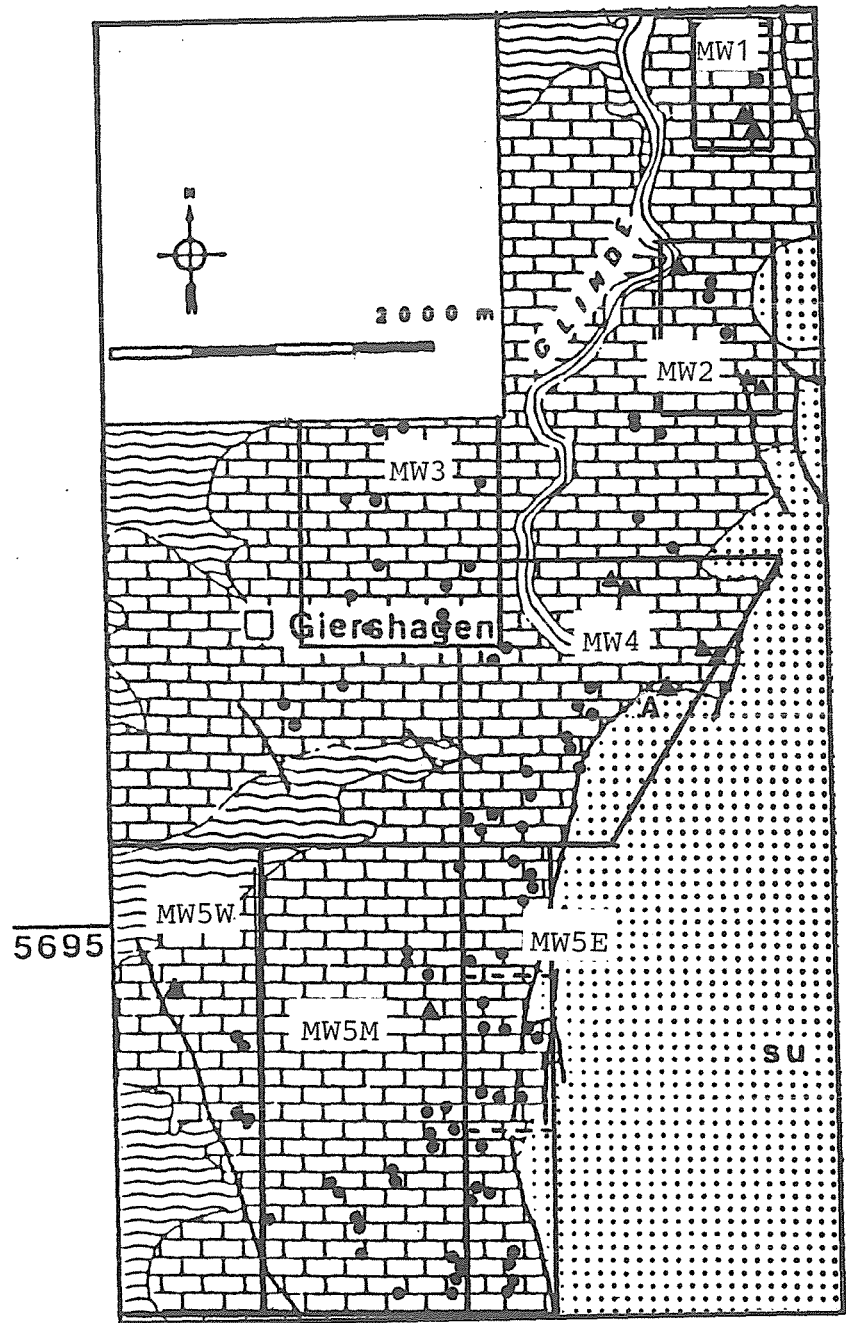
Das Gebiet 4 in der östlichen Fortsetzung des Giershagener Diabasspornes weist die höchsten Zn-Gehalte der Kalke des gesamten Westareales auf. Die Pb-Konzentrationen sind etwas erhöht. Besonders hohe Werte von Zn, Cd und Pb sind an den Proben des Punktes A zu messen (Abb. 25), d.h. in unmittelbarer Nähe der Störung. Auch für das auf dem gleichen Störungsverlauf liegende Gebiet 2 sind erhöhte Zn-Gehalte festzustellen.

#### Zusammenfassung:

Aus den Befunden resultiert wiederum ein Transportmodell mittels Salzlösungen längs tektonisch vorgezeichneten Bahnen, wobei



Abb. 25: Lage der Probenpunkte des West-  
areales (ausschließlich Kalk;  
Signaturen vgl. Abb. 20)



Tab. 34 (1 v. 2):

Mittelwerte der Kalke, Gebiet Mitte - West, differenziert in Untergebiete;  
erste Zeile: Mittelwert aus allen Werten; zweite Zeile: Mittelwerte ohne  
Extremwerte; dritte Zeile: standardisierter Wert aus Zeile 2; Basis der  
Standardisierung vgl. Tab. 5 - 7 (Tabellenanhang), letzte Zeile (MW, s)

GEBIET (ABB.25)	n	1 IR	2 NA	3 SR	4 CA	5 MG	6 PB	7 ZN	8 CD	SUMME1 6,7,8	10 MN	9 FE
1	7	0.80	52	218	39.1	1802	44.0	18.0	2.2		1487.0	732.00
	7	0.60	29	218	38.6	1802	33.0	18.0	2.2		1487.0	732.00
	0	0.00	0	0	0.0	0	-0.3	-2.1	2.0	-0.4	1.4	3.09
2	22	0.65	137	159	39.2	1573	35.0	67.0	1.1		1196.0	676.00
	22	0.65	151	159	39.2	1573	35.0	43.0	0.7		1085.0	543.00
	0	0.00	0	0	0.0	0	0.0	-0.8	-3.0	-3.8	0.2	1.04
3	21	0.65	60	157	37.8	1094	47.0	24.0	1.1		819.0	525.00
	21	0.42	60	157	37.7	1044	47.0	15.0	0.7		775.0	481.00
	0	0.00	0	0	0.0	0	2.0	-2.2	-3.0	-3.2	-0.7	0.37
4	40	0.42	56	167	38.8	1247	49.0	107.0	1.8		752.0	392.00
	40	0.38	45	159	38.7	1124	35.0	102.0	1.4		641.0	350.00
	0	0.00	0	0	0.0	0	0.0	2.2	-0.7	1.5	-1.1	-1.10
5 W	12	1.30	74	109	40.4	1058	23.0	18.0	2.2		1226.0	778.00
	12	1.30	74	107	39.9	1153	23.0	18.0	2.3		1440.0	943.00
	0	0.00	0	0	0.0	0	-2.0	-2.1	2.3	-1.8	1.3	5.40
5 M	26	0.65	58	151	39.6	1258	35.0	33.0	2.1		833.0	582.00
	26	0.65	50	148	39.8	1258	24.0	33.0	1.2		671.0	457.00
	0	0.00	0	0	0.0	0	-1.8	-1.3	-1.3	-4.4	-1.0	0.11
5 E	24	0.36	68	149	39.5	1202	47.0	75.0	2.1		644.0	399.00
	24	0.36	52	132	38.4	1253	43.0	60.0	1.7		534.0	348.00
	0	0.00	0	0	0.0	0	1.3	-0.1	0.3	1.5	-1.5	-1.10

Tab. 34 (Fortsetzung; 2 v. 2):

Mittelwerte der Kalke, Gebiet Mitte - West, differenziert in Untergebiete

GEBIET (ABB.25)	11 Cu	12 NI	13 CO	14 AS	15 V	SUMME 9,10	SUMME 11-15	SUMME 9-15	BEZ. DES GEBIETS	KORR. TAB.NR
1	2.8 2.8 -0.5	1.6 1.6 -5.0	1.9 0.9 -4.0	5.3 2.8 -7.6	3.0 2.6 -1.4	4.5	-18.5	-14.0	-	-
2	8.2 3.1 -0.2	4.5 3.6 0.0	3.4 3.4 8.5	15.0 15.0 3.5	3.9 3.7 0.8	1.2	12.6	13.8	-	38
3	6.3 4.1 0.7	5.1 5.1 3.8	2.5 2.5 4.0	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	-0.3	(8.5)	(8.2)	Giershagen NE	39
4	5.7 2.8 -0.5	3.7 2.4 -3.0	1.9 1.4 -1.5	9.8 10.0 -1.1	2.6 2.6 -1.4	-2.2	-7.5	-9.7	Giershagen E	37
5 W	4.3 3.2 -1.3	4.0 3.8 0.5	1.3 1.3 -2.0	11.0 11.0 -0.2	4.9 4.9 3.2	6.7	1.4	8.1	Giershagen SE	-
5 M	8.2 2.8 -0.5	4.3 4.3 1.8	1.8 1.8 0.5	12.5 11.8 0.5	3.7 3.9 1.2	-0.9	3.5	2.6	Giershagen S	35
5 E	3.4 2.3 -0.9	4.0 3.5 -0.3	1.9 1.4 -1.5	13.0 9.5 -1.5	3.3 3.3 0.0	-2.6	-4.2	-6.8	Zollhaus N	36

Tab. 35:

[illegible]

```
+ : positive Korrelation      ++ : Korrelation deutlich
- : negative Korrelation      () : Korrelation undeutlich
```

	IR	MG	K	NA	SR	BA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	CA
IR		+		+			(+)	(+)		-			(+)			+	
MG	+				+										-		-
K					-												+
NA	+									(-)				-			+
SR		+	-					-	(+)	(-)			-	-	(-)	-	
BA																	
FE	(+)							+				+	+	+		+	
MN	(+)				-		+		-				+	+		+	
ZN					(+)			-						-	-	-	-
PB	-				(-)	(-)					+				+		
CD										+						-	
CU							+										
NI	(+)				-		+	+						+	+	+	+
CO				-	-		+	+	-				+				
AS		-			(-)				-	+			+			+	
V	+		+	+	-		+	+	-		-		+		+		+
CA		-							-				+			+	

Tab. 36:

[illegible]

```
+ : positive Korrelation      ++ : Korrelation deutlich
- : negative Korrelation      () : Korrelation undeutlich
```

[illegible]

Tab. 37:

W-4 (Kalk, Giershagen E; n = 40)

x = 349 3000 - 349 4000; y = 569 2500 - 569 7500

	IR	MG	K	NA	SR	CA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	BA
IR								+								-	
MG				++	+		+		-	-	-	-	-	-			
K																	
NA		++			++				--	-	-	(-)			-		
SR		+		++					--	-	-						
CA							-							-			
FE		+				-		+			-						
MN	+						+					+				+	
ZN		-		--	--					+	++			+	+		
PB		-		-	-				+		++						
CD		-		-	-		-		++	++				-			
CU		-		(-)				+									
NI		-							+		-						
CO		-				-			+								
AS				-					+								
V	-						+										

Tab. 38.

W-2 (Kalk; n = 22)

x = 349 0650 - 349 1400; y = 569 8400 - 569 9500

	IR	MG	K	NA	SR	CA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	BA
IR				-			+					-					
MG										+		-					
K															+		
NA					+				(-)					+			
SR				+			-	-			(+)	+					
CA																	
FE	+				-			+				-			-		
MN					-		+										
ZN				(-)						+						-	
PB		+										+		-			
CD					(+)				+								
CU	-	-			+	-				+							
NI															+		
CO				+						-				+			
AS							-					+					
V									-								

Tab. 39:

W-3 (Kalk, Giershagen NE; n = 21)

x = 348 5700 - 348 9550; y = 569 6900 - 569 9400

	IR	MG	K	NA	SR	CA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	BA
IR								+		-							
MG														+			
K																	
NA										(+)(-)							
SR														+			
CA										(+)	+			+			
FE								(+)				+					
MN	+							(+)									
ZN										(+)(+)							
PB	-			(+)		(+)				(+)	+						
CD				(-)		+				(+)	+						
CU								+									
NI																	
CO		+				+	+										
AS																	
V																	

+ : positive Korrelation

- : negative Korrelation

++ : Korrelation deutlich

() : Korrelation undeutlich

jedoch für das gesamte Areal auf Grund fehlender Elementquellen im Untergrund (Unterkarbonschiefer cdl) keine absolut hohen Konzentrationen bzw. Mineralisationen in den Kalken gegeben und auch nicht zu erwarten sind.

#### 4.9 Darstellung der Einzelgebiete Dolomit und Dolomit-Kalk

##### 4.9.1 Anmerkungen zur Statistik der Dolomitdaten

Ähnlich wie bei der Aufarbeitung der Kalzitdaten des Z 3 wurde zur besseren Übersicht der Elementbeziehungen und der regional unterschiedlichen mittleren Gehalte zunächst eine Grobeinteilung des Gesamtareales in 18 Felder vorgenommen. Die Einteilung ist Abb. 11b u. 20b zu entnehmen; die mittleren Gehalte sind in Tab. 40 aufgelistet, wobei die Silberkuhle weiter differenziert ist (SKN, SKM, SKB 3).

Da die Dolomitproben z.T. sehr hohe Elementkonzentrationen aufweisen, wurde hier besonderes Augenmerk auf die Extremwertproblematik gewendet. Nachfolgend sind die Mittelwerte über die mittleren Gehalte aller Einzelgebiete angeführt. (IR = unlöslicher Rückstand; IR, Fe, Mn in Gew.-%, übrige Elemente = ppm):

	IR	Fe	Mn	Sr	K	Na	log Zn	log Pb	log Cd	Cu	Ni	Co	As	V	Ba
HSE	1.1	.36	.4	57	60	224	2.52	1.6	.38	8.7	11	8.8	20	6.5	88
HSE- OEG	.96	.32	.4	53	51	234	2.35	1.46	.27	6.2	9	7	18	6.3	77
OAE	1	.34	.4	55	55	215	2.45	1.53	.34	7.4	11	8.7	18	6.2	82
OAE- OEG	.88	.3	.39	51	47	232	2.34	1.39	.28	4.7	9	6.7	16	6.0	66

HSE: Mittelwert über mittlere Gehalte aller Gebiete; mittlere Gehalte der Einzelgebiets-Datensätze ohne hochsignifikante Extremwerte (HSE)

HSE-OEG: Mittelwert über mittlere Gehalte (HSE) nach Entfernung aller Gebiete mit extrem hohen Konzentrationen

OAE: Mittelwert über mittlere Gehalte aller Gebiete; mittlere Gehalte der Einzelgebiets-Datensätze ohne alle Extremwerte (OAE)

OAE-OEG: Mittelwert über mittlere Gehalte aller Gebiete (OAE) nach Entfernung aller Gebiete mit extrem hohen Gehalten.

Die Datensätze HSE und OAE beziehen die vererzten Gebiete in die Mittelwertberechnung ein. Zwischen beiden bestehen nur geringe Unterschiede. Werden jedoch ausschließlich unvererzte Gebiete berücksichtigt, sind deutlich geringere Gehalte vor allem für die Erzelemente festzustellen. Dies gilt in besonderem Maße, wenn die Datensätze der nicht mineralisierten Gebiete Extremwertbereinigt sind.

Aus dem Befund, wonach die Mittelwerte der einzelnen Elemente je nach statistischer Vorbehandlung stark variieren, ist zu schließen, daß die aus den Korrelationen abzuleitenden Clusterbildungen und Faktorenanalysen auf Grund von Extremwerten signifikant verfälscht werden. Nachfolgend sind daher nur die Mittelwert-Datensätze OAE und OAE-OEG verwendet.

Wie aus der Kreuztabelle (Tab. 41) zur Übersicht aller Korrelationen des Mittelwert-Datensatzes OAE-OEG hervorgeht, bilden die Buntmetalle bis auf Cu ein geschlossenes Cluster. Der Silikatanteil der Proben (IR, Tab. 41) scheint nicht maßgebend für die Elementkonzentration zu sein. Als Elemente mit den höchsten mittleren Konzentrationen im Dolomit fallen Fe und Mn auf.

Die gesamten Buntmetalle korrelieren zu diesen beiden Hauptkomponenten. Somit ist in Analogie zu den Kalken bei Dolomit in besonderem Maße die adsorptive Bindung an Fe-Mn-Oxid-Hydroxide anzunehmen. Diese Annahme wird gestützt durch die negative Beziehung der Buntmetalle (und Mn) insbesondere zu Na, aber auch zu K. Beide Elemente sind als Evaporitindikatoren anzusehen und

Tab.41:  
Dolomit - Mittelwerte aller  
Einzelgebiete (ohne Silberkuhle)

	IR	MG	K	NA	SR	BA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	CA
IR																	
MG																	
K				++					+		+	(+)	-	-		-	
NA			++			-	-	--	+		-		-	-		-	
SR									+	+							+
BA				-				+	-								
FE				-				++		+	+	-	+	+	+	+	
MN				--		+	++			+	++	-	+	++	+	+	
ZN			+	+	+	-				+							
PB					+		+	+	+		+		+	+		+	
CD			+	-			+	++		+			+	+	+	+	
CU			(+)				-	-									
NI			-	-			+	+		+	+			+		+	
CO			-	-			+	++		+	+		+		+	+	
AS							+	+			+			+		+	
V			-	-			+	+		+	+		+	+	+		
CA					+												

Tab.42:  
M1W (Dolomit, Erlinghausen S)  
x = 3491600 - 3493200  
y = 5699300 - 5701000  
n = 13

	IR	MG	K	NA	SR	BA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	CA
IR																	
MG					-												-
K						+				-		-	-				
NA							-	-		+							
SR		-				+	-	-									+
BA			+		+			+								+	+
FE				-	-			+					+	+			
MN				-	-	+	+						+	+	+	+	
ZN																	
PB			-	+													
CD														+	+	+	
CU			-														
NI			-				+	+						+	+	+	
CO							+	+			+					+	
AS								+			+					+	
V						+		+			+		+	+	+		
CA		-			+	+											



Tab.43:

N3E (Dolomit, Erlinghausen NE)

x = 3494000 - 3494700

y = 5701500 - 5702000

n = 13

IR	MG	K	NA	SR	BA	FE	MN	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	CA
IR		+								+						
MG				-	-											-
K	+		+	+			-				+		-			
NA			+	+		-	-	+	+		+		-			
SR		-	+	+				+	+	+			-			+
BA		-						+	+	+	+					+
FE			-				+						+	+		-
MN		-	-			+		-					-			
ZN			+	+	+		-		+	+	+					+
PB			+	+	+			+		+						+
CD	+			+	+			+	+							+
CU		+	+		+			+								+
NI																
CO		-	-	-		+	-									
AS						+										
V																
CA	-			+	+	-		+	+	+	+					

Tab.44:

M-1E (Dolomit, Erlinghausen SE)

x = 3494450 - 3494800

y = 5699300 - 5701000

n = 17

IR	K	NA	SR	BA	CA	MG	FE	MN	PB	ZN	CD	CU	NI	CO	AS	V
IR																
K		+		-			+	-	-	-			-	--		
NA	+		+				-	--				-	-	-	+	-
SR		+		+	+	-	-	--	+				-	-	+	-
BA	-		+		+	-	-	-	+	+		+		+		
CA			+	+		--	-									
MG			-	-	--		+					-				
FE	+	-	-	-	-	+		+	-	-			+	+	-	+
MN	-	--	--	-			+						+	+	-	+
PB	-		+	+			-			+	+		(+)		+	
ZN	-			+			-		+			+		+		
CD									+							
CU		-		+		-				+			+	+		+
NI	-	-	-				+	+	(+)			+		+		+
CO	--	-	-	+			+	+		+		+	+		-	+
AS		+	+				-	-	+					-		-
V		-	-				+	+				+	+	+	-	

verweisen auf die Gegenwart chloridischer Lösungen. Sie mobilisieren offensichtlich die Buntmetallgehalte des Dolomitgesteins in gleicher Weise wie in Kalk.

Die Auswertung der Korrelationen über die Mittelwerte aller Gebiete zeigt überdies Befunde, die mit den für Kalke abgeleiteten überwiegend übereinstimmen:

- = Gruppenbildung: - Buntmetalle korrelieren mit Fe und Mn,
  - Erzmatalle bilden ein Cluster,
- = Korrelationen: - Buntmetalle negativ zu den Evaporitelementen,
  - Erzmatalle nicht eindeutig.

Eine klarere Ansprache der Elementkonstellationen in Dolomit in Abhängigkeit von geochemischen Überprägungsprozessen bzw. als deren Indikation ist nur über die Untersuchung von Detailgebieten abzusichern.

#### 4.9.2 Reine Dolomitgebiete

##### 4.9.2.1 Ostareal

##### 4.9.2.1.1 Vergleich eines tektonisch beeinflussten (N 3) und eines wenig gestörten Gebietes (M 1 W; Abb. 20 b)

Bei der Untersuchung der Kalke wurde festgestellt, daß tektonisch stark beanspruchte Gebiete durch ein Korrelationsverhalten charakterisiert sind, das auf erhöhte geochemische Überprägung durch perkolierende Lösungen zurückzuführen ist. Zur Darstellung der geochemischen Überprägungsmuster von Dolomit in Einzelgebieten soll daher ein tektonisch beeinflusstes (N 3, Abb. 20 b) einem wenig gestörten Gebiet gegenüber gestellt werden (M 1 W).

Das Gebiet N 3 bildet einen kleinen, von Buntsandstein umgebenen Horst, der sich auf der Westheimer Störung befindet. Dagegen wird Areal M 1 W durch eine breite, sattelartige Aufwölbung mit Randbrüchen geringer Versetzungsbeträge gebildet.

Kurzbezeichnung	N 3	M 1 W
Lage	Erlinghausen NE	Erlinghausen SW
Koord.	x = 3 494 485 y = 5 701 760	x = 3 491 600 - 3 493 200 y = 5 699 300 - 5 701 000
Probenanzahl	13	17
tekt. Störungs-grad	hoch	gering

		K	Na	Sr	Ba	Zn	Pb	Cd	Fe
N3	x	117	321	66	35	204	23	2,2	1628
	st.	3	1.68	1.89	-.69	0	-.34	1	-1.48
M1W	x	75	261	44	42	245	34	2	4033
	st.	1.22	.55	-.88	-.53	.49	1.53	.6	1.18

		Mn	Cu	Ni	Co	As	V	% IR
N3	x	2318	6.3	7.6	5.2	19	5.1	1
	st.	-1.14	.76	-1.6	-1.67	1.1	-.81	.63
M1W	x	3619	3.6	8.2	6	17	5.1	.61
	st.	-.27	-.53	-.9	-.78	.37	-.81	-1.42

(IR = unlöslicher Rückstand; st. = Mittelwerte der Einzelgebiete standardisiert gegen Gesamtmittelwerte (OAE-OEG; Abschn.

4.9.1)).

Die Elementgehalte beider Gebiete sind mit denjenigen des Gesamtmittelwertes aller Dolomitareale vergleichbar (Ausnahmen: Fe, Sr).

Trotz ähnlicher Elementgehalte zeigen die beiden Vergleichsgebiete jedoch völlig unterschiedliche Elementcluster. Das wenig gestörte Gebiet (M 1 W, Tab. 42) ist gekennzeichnet durch die Gruppe der Elemente Ca, Sr und Ba. Auf Grund ihrer negativen Korrelation zu Dolomit weisen sie sich als Kalzitelemente aus. Ein eindeutiger Hinweis auf die Bindung irgendwelcher Elemente an den Kalkanteil des Dolomit liegt nicht vor.

Die Evaporitgruppe ist eindeutig nur durch Na vertreten. Diese Elemente kontrollieren nur wenige weitere, wie z.B. Fe und Mn. Als weiteres eindeutiges Cluster treten die Buntmetalle hervor, die an Fe und Mn gebunden sind. Auffällig ist die fehlende Erzmetall-Assoziation.

Völlig konträr verhalten sich die Elemente im tektonisch beanspruchten Gebiet (N 3, Tab. 43). Die Elemente der Kalzitgruppe sind nur noch bedingt erhalten. Auf Grund der teilweisen Assoziation der Elemente mit Na und K können sie mit diesen insgesamt auch der Evaporitgruppe zugeordnet werden. Pb, Zn und Cd bilden ein komplettes Cluster, das eindeutig (positiv) auf die Evaporitgruppe und Ca bezogen ist. Auffällig ist der Bezug zu

Ba, welches sich ähnlich wie die Evaporitelemente verhält. Das Buntmetallcluster fehlt völlig. Die Anbindung dieser Elemente ist nur schwach angedeutet und dann ambivalent an Fe einerseits, an die Evaporitgruppe andererseits.

Die Befunde lassen sich tabellarisch wie folgt zusammenfassen (deutlich vorhanden bzw. positiv = ++; Leerstellen = nicht nachweisbar):

Ge- biet	tekt. Über- präg.	1 Karb. gr.	2 Evap. gr.	3 Fe- Mn	4 Bunt- m.gr.	5 Erzm. gr.	B e z i e h u n g e n						
							4/1	4/2	4/3	4/ Ba	5/1	5/2	5/ Ba
N3	stark	+	++	+		++		(-)	(+/- -)		+	++	++
M1W	schw.	++	(+)	+	++			(-)	++				

Somit weisen sich die tektonisch und damit epigenetisch schwach überprägten Gebiete wiederum durch ein Buntmetallcluster aus, das an Fe-Mn gebunden ist (adsorptive Bindung). Das stark beanspruchte Gebiet zeigt dagegen ein Erzmetallcluster sowie Überprägung durch Evaporitlösungen, wobei besonders Ba auffällt. Der Kalkanteil scheint in beiden Fällen keine Rolle zu spielen.

Die bislang für Dolomit festgestellten Beobachtungen sollen an einem Gebiet mittlerer tektonischer Beeinflussung überprüft werden.

#### 4.9.2.1.2 Erlinghausen, Udorf

##### a) Erlinghausen SE (M 1 E)

Das Gebiet bildet eine horstartige Aufwölbung, die im E vom Westheimer Abbruch begrenzt wird (Abb. 11b)

Lage: x = 3 494 450

y = 5 699 300

Anzahl der Proben: 17

## Elementkenndaten

	IR	Fe	Mn	K	Na	Sr	Ba	Zn	Pb	Cd
x	1.22	1753	3328	67	250	45	25	146	17	.9
stand.	1.8	-1.3	-.6	.9	.3	-.8	-.9	-.7	-1.4	-1.6

	Cu	Ni	Co	As	V
x	4.6	7.4	6	12.6	5
stand.	-.1	-1.8	-.8	-1.3	-.9

(IR = HCL-unlöslicher Rückstand in %; übrige Angaben: ppm;  
stand. = standardisierte Daten).

Wie die standardisierten Werte zeigen, ist das Gebiet durch Elementdefizite gekennzeichnet. Nach den bisherigen Ergebnissen müßte es auch hinsichtlich der Korrelationen eine intermediäre Stellung einnehmen (mittlerer Störungsgrad).

Unter Beschränkung auf die wesentlichen Diskriminierungsmerkmale bestätigt sich die Prognose. Bunt- und Erzmetallcluster sind zwar beide vorhanden, jedoch inkomplett (Tab. 44). Die Erzmetalle werden nur teilweise von den Evaporitelementen incl. Ba kontrolliert. Gleichzeitig ist, bis auf As, noch die adsorptive Bindung der Buntmetalle an Fe-Mn erhalten, wobei jedoch zusätzlich die Abhängigkeit von den Evaporitlösungen sehr deutlich ist.

## b) Udorf (M 3; Abb. 11b)

Im Bereich Udorf spaltet der Westheimer Abbruch in zwei subparallel verlaufende Störungen auf. Somit wird die Intensität der tektonischen Beanspruchung je Flächeneinheit reduziert.

Lage: x = 3 494 800 - 3 495 400  
y = 5 697 600 - 5 698 250

Anzahl der Proben: 16

Elementkenndaten (vgl. M 1 E):

	IR	Fe	Mn	K	Na	Sr	Ba	Zn	Pb	Cd
x	1.2	1799	2910	119	302	46	34	291	22	1.9
stand.	1.7	-1.3	-1.1	3.1	1.3	-0.6	-0.7	1.1	-0.5	-0.4

	Cu	Ni	Co	As	V
x	12	7.5	6.1	16	5.4
stand.	3.4	-1.7	-0.7	.2	-0.6

Das Gebiet zeigt die für tektonisch mäßig beanspruchte Areale typische Elementkombination (Tab. 45):

- sowohl Erz- als auch Buntmetallcluster sind erhalten;
- die Buntmetalle sind mit Fe-Mn assoziiert und korrelieren negativ zu den Evaporitelementen;
- die Erzmetalle zeigen positive Beziehungen zu den Evaporitelementen;
- Ba spielt keine Rolle.

Hieraus resultiert wiederum der Befund, wonach die Buntmetalle an Fe-Mn-Oxid-Hydroxide adsorbiert sind und durch Salzlösungen mit Mn (und Fe) eluiert werden. Die positiven Korrelationen der Erzmetalle zu den Evaporitelementen spricht für die Zufuhr mit Salzlösungen, wobei ein Einbau in die Karbonate erfolgt.

#### 4.9.2.2 Südareal

a) Gembeck W (S 1 W), Gembeck E (S 1 E, Abb. 11b)

Lage:

Gembeck W (S 1 W):  $x = 3\,491\,500 - 3\,492\,900$

$y = 5\,690\,800 - 5\,691\,800$

Tab. 45:

M3 (Dolomit, Udorf; n = 16)

x = 349 4800 - 349 5400

y = 569 7600 - 569 8250

+ : positive Korrelation

++ : Korrelation deutlich

- : negative Korrelation

() : Korrelation undeutlich

	IR	K	NA	SR	BA	CA	MG	FE	MN	PB	ZN	CD	CU	NI	CO	AS	V
IR		+															
K	+				+									-	-	-	
NA				+	-			-	-	+	+	+	-		-	-	
SR			+		-+				-	+	+	+	+		-		
BA		+	-	-				+	+					-			
CA				+									+				
MG																	
FE			-		+				+	-				+	+	+	+
MN			-	-	+			+		-	-	-	+		+	+	+
PB			+	+				-	-		+	+					
ZN			+	+					-	+		+					-
CD			+	+					-	+	+						
CU			-	+		+			+								
NI		-			-			+							+	+	
CO		-	-	-				+	+					+		+	+
AS		-	-					+	+					+	+		+
V								+	+		-				+	+	

Tab. 46:

S-1W (Dolomit, Gembeck W; n = 22)

x = 349 1500 - 349 2900

y = 569 0800 - 569 1800

	IR	K	NA	SR	BA	CA	MG	FE	MN	PB	ZN	CD	CU	NI	CO	AS	V
IR					+			+		+			+	+			
K																	
NA				+		-	+										
SR			+					+		+			+	+			
BA	+							+			+		+	+			+
CA			-				-										-
MG		+				-		+									
FE	+						+		+					+	+		+
MN				+	+			+		+	+	+	+	+	+		+
PB				+					+		+			+	+		
ZN	+				+				+	+			+	+	+		
CD									+				+		+	+	
CU									+		+	+			+		
NI	+			+	+			+	+	+	+				+		+
CO	+			+	+			+	+	+	+	+	+	+			+
AS												+					
V					+	-		+	+						+	+	



Tab. 47:

```
S-1E (Dolomit, Gembeck E; n = 12)  x = 349 2900 - 349 4000
                                     y = 569 0800 - 569 1800
```

+ : positive Korrelation      ++ : Korrelation deutlich  
- : negative Korrelation      () : Korrelation undeutlich

IR	K	NA	SR	BA	CA	MG	FE	MN	PB	ZN	CD	CU	NI	CO	AS	V
IR				+						+				+		
K																
NA								-		+						
SR								+								
BA	+													+		
CA						-										-
MG					-		+				+					
FE						+		+					+	+	+	+
MN		-	+				+							+		+
PB		+									+					
ZN	+										+					
CD						+			+	+			+	+		
CU																
NI				+			+				+			+		
CO	+						+	+			+		+			
AS							+									
V					-		+	+								

Tab. 48:

```
S2 (Dolomit, Gembeck S; n = 26)  x = 349 2150 - 349 3500
                                   y = 568 9500 - 569 0800
```

IR	K	NA	SR	BA	CA	MG	FE	MN	PB	ZN	CD	CU	NI	CO	AS	V
IR				+										-		
K																
NA			+	-			-	-		-	-		-	-		
SR		+			+		-	-	-		-	+	-	-	-	-
BA	+	-								+		+	+	+		
CA			+					-		+		-	-			-
MG					-											
FE		-	-					+		+	+		+	+		+
MN		-			-		+						+	+		+
PB			-													
ZN		-		+	+		+				+		+	+		
CD		-	-				+			+			+	+	+	
CU			+	+	-									+	+	+
NI		-	-	+	-		+	+		+	+			+	+	+
CO	-	-	-	+			+	+		+	+	+	+			
AS			-								+	+	+			+
V			-		-		+	+				+	+		+	

Gembeck E (S 1 E):  $x = 3\,492\,900 - 3\,497\,000$

$y = 5\,690\,800 - 5\,691\,800$

Anzahl der Proben: S 1 W = 22

S 1 E = 12

Elementkenndaten (vgl. M 1 E):

	IR	Fe	Mn	K	Na	Sr	Ba
S1W x	.63	5138	4541	33	214	46	82
stand.	-1.3	2.4	.8	-.6	.4	-.6	-.4
S1E x	.82	2829	2846	32	310	49	97
stand.	-.32	-.2	-1.2	-.7	1.5	-.3	-.7

	Zn	Pb	Cd	Ca	Ni	Co	As	V
S1W x	172	24	2.2	2.8	10	9.5	20	6.4
stand.	-.4	-.2	1	-.9	1.1	3.1	1.5	.4
S1E x	69	20	1.4	4.9	7.9	6.2	13	5.1
stand.	-1.6	-.9	-.6	-.1	-1.2	-.6	-1.3	-.8

Das Gebiet Gembeck W weist unter den nicht vererzten Arealen die höchsten Fe- und Mn-Gehalte auf. Umgerechnet in Oxid-Hydroxid-Form beträgt ihr Anteil am Gestein um 2 %. Das Gebiet Gembeck E zeigt keine Besonderheiten der Elementkonzentrationen.

Bei den Korrelationen des Gebietes Gembeck W (Tab. 46) fallen zunächst die Bindungen von Ba, Fe, Zn, Ni und Co an den unlöslichen Rückstand auf. Außerdem ist der überwiegende Teil der Elemente an Mn (und Fe) gebunden. Die singuläre Situation der Bindung auch der Erzmehalle an Mn wird durch den hohen Anteil von adsorbierendem Stoffbestand verursacht. Außerdem sind geringe Perkulationsraten von Salinarlösungen anzunehmen.

Die Korrelationen des Ostteils (Tab. 47) sind typisch für ein

stärker gestörtes Areal. Adsorptive Bindungen der Buntmetalle sind zwar noch vorhanden, ein Cluster liegt jedoch nicht mehr vor. Die Erzmehalle bilden ein Teilcluster. Dieses Verhalten ist durch das unmittelbare Angrenzen an den Westheimer Abbruch zu erklären.

b) Gembeck S (S 2; Abb. 11b)

Lage: x = 2 492 150 - 3 493 500

y = 5 689 500 - 5 690 800

Anzahl der Proben: 26

Elementkenndaten (vgl. M 1 E):

	IR	Fe	Mn	K	Na	Sr	Ba	Zn	Pb	Cd
x	.92	3532	4327	18	184	48	97	113	31	1.6
stand.	.2	.6	.5	-1.3	-.9	-.4	.7	-1.1	1	-.2

	Cu	Ni	Co	As	V
x	3.5	9	8.3	13	5
stand.	-.6	0	1.8	-1.1	-.9

Die Extremwert-bereinigten mittleren Gehalte sind insgesamt unauffällig. Bei den Korrelationen (Tab. 48) zeichnet sich wieder die maßgebliche Kontrolle durch Fe und Mn ab (vgl. S 1 W), die selbst Zn und Cd betrifft. Somit herrscht auch in diesem Gebiet die adsorptive Bindung vor. Im Gegensatz zu dem Areal Gembeck W sind hier jedoch deutliche Einflüsse von Evaporitlösungen festzustellen, die durch Na, Sr und z.T. Ca indiziert werden. Die überwiegend negativen Korrelationen sind als Eluierung der adsorptiv gebundenen Schwermetalle zu interpretieren, wobei jedoch der adsorptive Einfluß dominierend bleibt.

Die relativ starke Überprägung durch Evaporitlösungen ist auf

die Lage dieses Gebietes längs einer markanten, ca. 40° streichenden Störung mit erhöhten Versetzungsbeträgen zurückzuführen, an welche im E durch Buntsandstein abgedeckte evaporitische Serien anschließen. Somit zeichnen die Detailgebiete Gembeck hinsichtlich des Korrelationsverhaltens der Einzelelemente wiederum die Intensität der tektonischen Beanspruchung nach (steigende Reihenfolge: Gembeck-W, Gembeck-E, Gembeck-S).

#### 4.9.3 Zusammenfassung der Zwischenresultate Dolomit

Vor der Diskussion von Arbeitsgebieten, in welchen sowohl Dolomit als auch Kalk auftreten, werden die bisher erhaltenen Resultate der Elementkorrelationen zusammenfassend dargestellt:

- In ungestörten Gebieten bilden die Buntmetalle ein geschlossenes Cluster; die Elemente sind an Fe und Mn gebunden;
- Mit zunehmendem Störungsgrad bricht das Buntmetallcluster auf; nur noch Teilkorrelationen (positiv) zu Fe und Mn sind erhalten. Dagegen treten, wiederum mit zunehmendem Störungsgrad, negative Korrelationen zu den Evaporitelementen auf.
- Der Grad der Erhaltung positiver Korrelationen von Buntmetallen zu Fe und Mn (adsorptive Bindung) ist neben dem Störungs- und somit Perkulationsgrad eines Gebietes weitgehend auch vom Fe-Mn-Anteil der Proben abhängig. Bei hohen Fe-Mn-Gehalten bleiben die adsorptiven Bindungen trotz hohen Störungsgrades erhalten. Bei geringerem Störungsgrad treten bei hohem Anteil adsorbierender Substanzen selbst die Erzmatalle in adsorbierter Form auf.
- Die adsorptive Bindung ist durch positive Korrelationen zu Fe und Mn, durch negative zu den Evaporitelementen gekennzeichnet. Mit zunehmendem Störungs- und Perkulationsgrad nimmt die Belegung des Buntmetallclusters ab, diejenige des Erzmetallclusters zu.
- Die Erzmatalle zeichnen sich durch positive Beziehungen zu den Evaporitelementen aus.
- In extrem gestörten Gebieten liegt nur noch das Erzmetallclu-

ster neben dem Cluster der Evaporitelemente vor. Zu den Evaporitelementen tritt Ba hinzu mit positiver Beziehung zu den Erzelementen und negativer Korrelation zu den Buntmetallen, Fe und Mn (Gebiet N 3).

Die Einflußgrößen auf Konzentrationen und Korrelationen von Elementen bei der geochemischen Überprägung von Dolomit ist in Diagramm Abb. 26 schematisch dargestellt.

Die Parameter sind vielfältig miteinander verknüpft. Somit ist es schwierig, die kontrollierenden Größen für Konzentrationen und Korrelationen von Spurenelementen in Dolomit festzulegen. Von maßgebender Bedeutung sind jedoch

- Fe-Mn-Anteil der Dolomitproben
- Zusammensetzung des Basements
- Störungsgrad und Perkolationsrate
- Porosität und Permeabilität des Dolomit.

#### 4.9.4 Vergleichsgebiete Dolomit-Kalk

In einzelnen Gebieten treten sowohl Kalk als auch Dolomit auf. Da Vergleiche zwischen dem Verhalten von Dolomit und Kalk eine gewisse Probenanzahl beider Populationen voraussetzen, sind nur wenige Gebiete für einen Vergleich geeignet. Die diskutierten Gebiete finden sich in Abb. 20 a und 20 b.

##### a) Canstein SE

Gebietsbezeichnung:	Dolomit - M5E
	Kalk - ME4E
Koordinaten:	Dolomit - x = 3 494 910 - 3 495 125
	y = 5 694 970 - 5 695 640
	Kalk - x = 3 494 900 - 3 495 200
	y = 5 694 900 - 5 695 500

Probenanzahl: Dolomit = 13, Kalk = 13

Kennwerte (vgl. M1E)

	IR	Fe	Mn	K	Na	Sr	Ba
Dolomit							
x	1.1	3789	3053	25	204	37	52
stand.	1.2	.9	-.9	-.9	-.5	-1.8	-.3
Kalk							
x	1.16	1546	1289	42	64	19	163
stand.	3.3	11.9	.8	.9	.2	-9	9

	Zn	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	As	V
Dolomit								
x	128	16	1.4	5.7	8.4	5.9	19	7.4
stand.	-.9	-1.5	-.6	.5	-.7	-.9	1.1	1.3
Kalk								
x	204	25	2.5	70	9.1	4.8	20	5.8
stand.	7.3	-1.7	3	60	14	16	8	5

Während Dolomit keine Anreicherungen von Elementen zeigt, sind in den Kalken signifikante Aufkonzentrierungen der Buntmetalle festzustellen. Der geologischen Lage und den geochemischen Anreicherungen entsprechend wurde das Gebiet als unmittelbar über Kulmtonschiefer positioniert eingestuft. Die Korrelationen der Kalke sind wie folgt charakterisiert:

- positives Erzmetallcluster
- Buntmetalle ohne Korrelationen zueinander
- positive Korrelation Erzmetalle zur Evaporitgruppe
- Buntmetalle zur Evaporitgruppe z.T. positiv, z.T. negativ korreliert.

Aus den Befunden der Spurenelementkorrelationen des Kalks wurde eine hohe Störungsrate mit einem intensiven Durchsatz an Evaporitlösungen abgeleitet.

Das Korrelationsmuster des Dolomits indiziert einen eher geringen Durchsatz an Salinarlösungen (Tab. 49), da sowohl Bunt- als auch Erzmetalle an Fe und Mn gebunden bleiben. Ein gewisser Einfluß von Salinarlösungen ist jedoch auch aus den Beziehungen zu den Evaporitelementen (Na, Sr) abzuleiten.

Tab. 49:

[illegible]

+ : positive Korrelation                    ++ : Korrelation deutlich  
- : negative Korrelation                    ( ) : Korrelation undeutlich

IR	K	NA	SR	BA	CA	MG	FE	MN	PB	ZN	CD	CU	NI	CO	AS	V
IR	+															
K	+								-	+						+
NA							-	-	-					-		
SR								-	+	-		+		-		+
BA					+	-										
CA					+	-								-		
MG					-	-								+		
FE		-						+	+	+	+		+	+	++	+
MN		-	-				+							+		
PB	-	-	+				+				+					+
ZN	+		-				+	+								
CD							+		+							+
CU			+					-						-		
NI							+							+		+
CO		-	-		-	+	+	+				-	+			+
AS	-						++		+		+					+
V			+				+						+	+	+	

Tab. 50:

```
M6 (Dolomit, Vasbeck E; n = 12)  x = 349 5000
                                   y = 569 4200
```

+ : positive Korrelation	++ : Korrelation deutlich
- : negative Korrelation	() : Korrelation undeutlich

	IR	K	NA	SR	BA	CA	MG	FE	MN	PB	ZN	CD	CU	NI	CO	AS	V
IR		+			+								-				
K	+		+					-		++		-	+	+	+	-	
NA		+		+		+		-			+	+					
SR			+					-									
BA	+												-				
CA			+						+		+	+				+	
MG							-							+			
FE		-	-	-								+			-		
MN						+											+
PB		++									+			+			
ZN			+			+				+		+			+		
CD		-	+			+		+			+						-
CU	-	+			-												
NI		+					+			+							
CO		+				+		-			+						
AS		-															
V									+			-					

b) Vasbeck-E

Gebietsbezeichnung: Dolomit - M6

Kalk - ME5E

Lage: Dolomit -  $x = 3\ 495\ 100$

Kalk -  $y = 5\ 694\ 490$

Probenanzahl: Dolomit = 12, Kalk = 19

Kennwerte (vgl. M1E)

	IR	Fe	Mn	K	Na	Sr	Ba
Dolomit							
x	1.56	3700	4878	62	156	58	72
stand.	3.6	.8	1.2	.7	-1.4	.9	.13
Kalk							
x	.37	708	1580	31	80	139	16
stand.	-.7	2.8	1.7	.2	.9	-.5	-.7

	Zn	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	As	V
Dolomit								
x	207	31	2.8	16	8.7	11.3	25	8
stand.	.04	1.0	2.2	5.4	-.3	5.1	3.3	1.8
Kalk								
x	57	42	2.9	17	5.4	3.7	16	4.6
stand.	0	1.1	4.3	12	4.5	10	4.4	2.6

Die Daten lassen eine gewisse Anreicherung der Buntmetalle im Kalk und, als Sonderfall außerhalb der Silberkuhle, auch für Dolomit erkennen. Auf Grund seiner Lage am Auftreffen einer markanten 130°-Störung auf den Westheimer Abbruch wird das Gebiet als extrem gestört klassifiziert. Die Korrelationscluster des Kalks bestätigen den hohen Störungsgrad. Durch sie werden Verdrängungsmechanismen im distalen Bereich von Schwarzschiefer-Basement bei hoher Perkolation indiziert, wobei sich die Elemente ein- und derselben Gruppe gegenseitig verdrängen (Buntmetalle).

Gegenseitige Verdrängungen von Elementen der Buntmetalle sind



bei der im Dolomit vorherrschenden adsorptiven Bindung auf Grund hoher Fe-Mn-Anteile auch bei intensiver Durchströmung nicht zu erwarten. Im übrigen bestätigen die Korrelationen für Dolomit (Tab. 50) die aus dem Gebiet Erlinghausen NE abgeleiteten Indikationen für ein stark gestörtes Gebiet:

- Buntmetallcluster nicht ausgebildet
- keine Korrelationen zu Fe und Mn.

Aus den positiven Beziehungen der Elemente der Erz- und Buntmetallgruppe zu den Evaporitelementen ist eine gewisse Zufuhr abzuleiten.

#### c) Silberkuhle

Anzahl der Proben: Kalk - 59

Dolomit - 25

Kenndaten: vgl. Tab. 51

Aus der Gegenüberstellung von Elementkonzentrationen einiger Detailgebiete der Karbonate der Silberkuhle (Aufschlüsse N, M, Bohrung 3) geht die deutliche Erhöhung der Absolutgehalte in Dolomit hervor. Vor allem die Fe- und Mn-Gehalte sind extrem hoch. Sie liegen, auf Oxid-Hydroxid berechnet bei ca. 1.8 Gewichts-%. Somit ist in diesem Bereich mit ausgeprägter adsorptiver Bindung zu rechnen. Extrem hoch sind auch die absoluten Gehalte an Ba und Zn im Dolomit.

Die Umrechnung auf standardisierte Werte weist jedoch umgekehrt auf eine relativ starke Anreicherung der Bunt- und Erzmatalle im Kalk hin (Tab. 51).

Als Korrelationscluster (Tab. 52) fällt für die Dolomitproben zunächst die Gruppe Ba-Ca-Sr auf, die negativ zu Dolomit (und Na) steht. Da die Silberkuhle reich an Dedolomit ist, indiziert diese Beziehung den intensiven Einfluß von Sulfatlösungen. Zusammen mit Chloridsolen sind sie einerseits für die Zufuhr von Metallen verantwortlich. Das geschlossene Erzmetallcluster verweist auf karbonatistische Bindung. Offenbar ist im Bereich der Silberkuhle (und Gebiet M 6) das Stoffangebot so hoch, daß

Tab. 51: Kenndaten Silberkuhle

Gebiet	Gestein	stat.	FE	MN	K	NA	SR	BA
N	Kalk	$\bar{x}$	1848.0	1644.0	12.0	80.0	99.0	29.0
	Dol.	$\bar{x}$	6680.0	5140.0	39.0	44.0	80.0	286.0
	Kalk	stand.	15.0	1.9	-1.1	0.9	-3.4	0.2
	Dol.	stand.	4.1	1.5	-0.4	-3.6	3.6	4.9
M	Kalk	$\bar{x}$	468.0	761.0	10.0	132.0	130.0	3.0
	Dol.	$\bar{x}$	6150.0	5470.0		79.0	76.0	149.0
	Kalk	stand.	0.2	-0.8	-1.1	4.6	-1.2	-1.5
	Dol.	stand.	3.5	1.8		-2.9	3.1	1.8
B 3	Kalk	$\bar{x}$	337.0	857.0	19.0	113.0	90.0	
	Dol.	$\bar{x}$	4226.0	5160.0	46.0	200.0	55.0	149.0
	Kalk	stand.	-1.2	-0.5	-0.6	3.3	-0.4	
	Dol.	stand.	1.4	1.5	-0.4	-0.6	0.5	1.8
$\bar{x}(N,M,B3)$	Kalk	stand.						
	Dol.	stand.						

Gebiet	Gestein	stat.	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	IR
N	Kalk	$\bar{x}$	1891	282	8.0	10.0	10	8	25	5.0	0.6
	Dol.	$\bar{x}$	3420	48	3.8	6.0	14	17	27	7.3	0.8
	Kalk	stand.	92	41	21.0	6.1	16	32	13	3.4	-0.5
	Dol.	stand.	39	4	4.0	0.7	6	11	4	1.1	-0.5
M	Kalk	$\bar{x}$	312	692	21.0	4.0	9	4	21	4.0	0.2
	Dol.	$\bar{x}$	4330	530	14.0	11.0	22	19	27	7.8	0.9
	Kalk	stand.	13	110	65.0	0.6	14	12	9	1.4	-1.5
	Dol.	stand.	50	85	25.0	3.0	14	14	4	1.6	0.0
B 3	Kalk	$\bar{x}$		570	27.0	6.0	9	7	19	4.0	0.2
	Dol.	$\bar{x}$	1720	190	8.1	21.0	16	12	33	9.4	2.6
	Kalk	stand.		89	85.0	2.5	14	27	7	1.4	-1.5
	Dol.	stand.	18	28	13.0	8.0	8	6	6	3.1	8.5
$\bar{x}(N,M,B3)$	Kalk	stand.	52	70	58.0	3.0	15	23	10	2.0	
	Dol.	stand.	36	39	34.0	4.0	9	10	5	2.0	

$\bar{x}$ : Mittelwert; stand.: standardisierte Werte, Basisdaten  
hierzu vgl. Tab. 7 (Kalk) und  
Tab. 40 (Dolomit)

Tab. 52:

Silberkuhle (Dolomit; n = 25)

x = 349 1680 - 349 1800

y = 569 2500 - 569 2550

+ : positive Korrelation

++ : Korrelation deutlich

- : negative Korrelation

() : Korrelation undeutlich

	IR	Cal	NA	SR	BA	CA	MG	FE	MN	PB	ZN	CD	CU	NI	CO	AS	V
IR		-		-	+		+			-	-						-
Cal	-		-	+	+	+	-		-		+				-	-	-
NA		-		-	-	-	+		+		-		+		-		+
SR	-	+	-		+	+	-	+	-		+		-			-	-
BA	+	+	-	+		+	-			-	-	-	-	-		-	-
CA		+	-	+	+		-		-		+			-	-	-	-
MG	+	-	+	-	-	-					-						
FE				+					?								
MN		-	+	-		-		?				-	+				+
PB	-				-						+	+	+			+	
ZN	-	+	-	+	-	+	-			+		+	+	+		+	
CD					-			-		+	+					+	
CU			+	-	-				+	+	+						+
NI					-	-					+					+	
CO		-	-			-											+
AS	-	-		-	-	-				+	+	+		+			
V		-	+	-	-	-		+					+		+		

selbst Dolomit durch den karbonatischen Einbau von Elementen überprägt wird.

Das fehlende Cluster der Buntmetalle verweist auf intensive Perkolation, zumal ein hohes Angebot von adsorbierenden Fe-Mn-Oxid-Hydroxiden vorliegt. Die perkolierenden Evaporitlösungen verursachen die Desorption der Buntmetalle (negative Korrelation).

Auffällig ist die durchhaltende negative Korrelation von Ba zu Bunt- und Erzmatalen. Da Ba nur in hochsalinaren chloridischen Lösungen mobil wird, ist für die Silberkuhle eine mindestens zeitweise Durchflutung von solchen Lösungen anzunehmen.

Die bisherigen am Geländebefund und der Interpretation der geochemischen Analysedaten orientierten Diskussionen geben Aufschluß über die Zusammensetzung des verdeckten Basements, die Salinität des Paläoenvironments, die Herkunft der Erzlösungen und den Transportmechanismus sowie die Art der Fixierung der Elemente. In einfachster Reduzierung geht aus den Geländebeobachtungen und den geochemischen Messungen folgendes Geneschema hervor:

Karbonatgesättigte chloridische Solen der Evaporitserien dringen während tektonischer Prozesse in die Schwarzschiefererien des Basements vor und setzen Fe, Mn, Erz- und Buntmetalle frei. In oberflächennahen Bereichen fallen die Elemente aus den Salinarlösungen aus:

- Fe und Mn als Oxide-Hydroxide (Redoxprozesse);
- Buntmetalle werden an die Fe-Mn-Präzipitate adsorptiv gebunden;
- Pb, Zn und Cd liegen als karbonatische Mineralisierungen vor.

Weiterer Klärung bedürfen jedoch die Ursachen

- zur Ausfällung der Karbonate;
- der Anlage der Elementverteilung im Gelände;
- der Ausbildung der Korrelationsmuster von Pb, Zn und Cd;
- der ausschließlichen Bindung der Anomalien an den Top der Zechsteinserien.

Mit Hilfe thermodynamischer Simulationen soll nachfolgend versucht werden, diese Fragestellungen für das Karbonat-Chlorid-Sulfat-System zu bearbeiten, um abschließend ein in sich konsistentes Genesemodell zur Anlage von MVT-Vererzungen vorlegen zu können, in welchem bislang offene Probleme berücksichtigt sind.

## 5. MODELLIERUNG LAGERSTÄTTENBILDENDER GEOCHEMISCHER PROZESSE IM KARBONATMILIEU

### 5.1 Abriß der das Karbonatsystem kontrollierenden Parameter; Anmerkungen zu den rechnergestützten Modellierungen

Die Evaluation lagerstättenkundlicher Arbeiten weist eine Vielzahl von Ansätzen zur Modellierung der Ausbreitung und Fixierung von Pb, Zn und Cd im karbonatischen Milieu aus, die zum besseren Verständnis experimentell verifiziert werden sollten.

Wie aus beigefügter Auflistung der Randbedingungen natürlicher Systeme hervorgeht, müssen jedoch bei experimentellen Arbeiten im vorliegenden System so viele Parameter und daraus resultierende Versuchsvariationen berücksichtigt werden, daß eine Durchführung in angemessener Zeit nicht möglich ist. Den experimentellen Untersuchungen sollten daher Modellierungen mittels Rechnerprogrammen vorausgehen.

Wie zu zeigen sein wird, können sie zwar für den Spurenbereich keine absolute quantitative Aussage geben. Für die qualitative Modellierung, die Darstellung von Trends und die Selektion experimenteller Ansätze zu zentralen Problemstellungen sind rechnergestützte Modellierungen jedoch von unschätzbarem Wert.

#### 5.1.1 Randbedingungen der Halobildung karbonatgebundener Pb-Zn-Lagerstätten

Geochemische Prozesse der Überprägung von Festgesteinen, die im Extremfall zur Bildung von epigenetischen Lagerstätten führen können, sind generell in die Teilbereiche Mobilisierung, Transport und Fixierung zu untergliedern. Die Prozesse der Mobilisierung und Fixierung sind besonders effizient, wenn auf Grund sich ändernder Randbedingungen das vorhandene Gleichgewicht in Lösung und/oder Festgestein gestört wird. Maßgebend sind vor allem folgende Randbedingungen:

Druck, Temperatur, Eh, pH,  $p\text{CO}_2$ ,  $p\text{O}_2$ , Ionenstärke sowie Propor-

tionen und Art der gelösten Spezies.

Einige dieser Parameter sind voneinander abhängig, wie z.B.  $p\text{CO}_2$  und pH.

Die Einflußgrößen und deren Interaktionen sind in Abb. 26 schematisch zusammengefaßt.

#### a) Gelöste Spezies, Ionenstärke

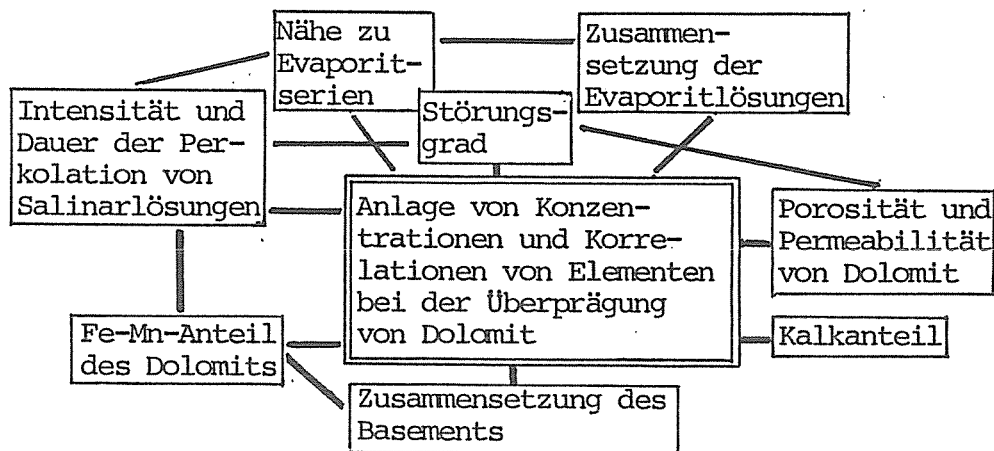
Da sehr viele karbonatgebundene Pb-Zn-Lagerstätten im Verbund mit Evaporiten auftreten, sind für die einzelnen Teilprozesse der epigenetischen Bildungen in erster Linie Karbonat-, Sulfat- und Chloridlösungen maßgebend. Hinweise auf die Zusammensetzung erzbildender Lösungen können aus der Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen gewonnen werden. Obwohl die analytischen Möglichkeiten bislang noch nicht hinreichen, Angaben zu den Schwermetallgehalten dieser Lösungen zu machen, sind doch die Gehalte der Hauptkomponenten der Lösungen von großer Bedeutung. Die nachfolgende kurze Auflistung stellt eine Zusammenfassung von Messungen dar nach HALL & FRIEDMAN (1963), ROEDDER (1967, 1979), RICHARD et al. (1979), CARPENTER et al. (1974), KHARAKA et al. (1980) und HAYNES & KESLER (1987):

	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
m	1.7-3.4	1.2-2.3	0.4-0.5	0.05-0.33	0.1-0.001
ppm	59000-120000	27000-53400	17000-20400	1200-8000	100-10000

Aus den vorliegenden Analysen geht eindeutig die Prädominanz der Chloride hervor, deren Bedeutung für die Komplexbildung und damit Mobilisierung von Buntmetallen, insbesondere Pb und Zn, bereits eingehend diskutiert ist (z.B. TSUSUE & HOLLAND, 1966; HELGESON, 1969; GIORDANO & BARNES, 1981; BOURCIER & BARNES, 1987; MANN & DEUTSCHER, 1980).

Die Analogie zur hier dargestellten Vererzung ist evident, da die beteiligten Lösungen auf Grund der geologischen Konstellation ebenfalls reich an Chloriden gewesen sein dürften. Neben den Chloriden müssen bei der Diskussion jedoch auch Sulfate

Abb. 26: Schema der Einflußgrößen auf Elementgehalte und deren Korrelationen bei der Überprägung von Dolomit



berücksichtigt werden (Evaporitserien). Außerdem spielen selbstverständlich Karbonate eine wesentliche Rolle beim Ablauf der Mineralisation.

#### b) Druck, Temperatur

Die in Flüssigkeitseinschlüssen gemessenen Temperaturen variieren zwischen 50° C und 200° C, wobei die hohen Temperaturen auf z.T. sehr eng begrenzte Zonen beschränkt sind (z.B. Silberkuhle; diese Arbeit). Hinweise auf erhöhten Gesamtdruck liegen nicht vor. Für niedrige Drucke sprechen:

- Klüftigkeit des Karbonatsystems,
- stalagtitische Bildungen der Sulfide,
- Mineralisation an Dehnungszonen.

#### c) pH, $p\text{CO}_2$

Wie bereits für das Beispiel einiger Mineralisationen erwähnt (BEALES, 1975; SASS-GUSTKIEWICZ, 1974), kann für die Lösungen

ein mit Karbonat im Gleichgewicht stehender pH angenommen werden. Je nach  $p\text{CO}_2$  liegt der pH zwischen ca. 7.4 und 8.4. Nach BURNHAM (1979) und BRIMHALL & CRERAR (1987) variiert der  $p\text{CO}_2$  in hydrothermalen Lösungen zwischen  $10^0$  und  $10^{-3}$  atm.

d) Eh:

Zur Genese von Sulfid aus Sulfat sind verschiedene Möglichkeiten gegeben. In der Regel ist bei umfangreichen sulfidischen Mineralisationen mit reduzierendem Milieu zu rechnen. Da jedoch auch karbonatische Mineralisationen auftreten, ist reduzierendes Milieu wohl nicht alleinige Voraussetzung zur Präzipitation von Erzen.

Sporadische Einlagerungen von Sulfiden dürfen nicht auf generelle Eh-Abnahme zurückgeführt werden, da reduzierende Mikroenvironments in nahezu jedem Milieu vorkommen.

### 5.1.2 Anmerkungen zu den rechnergestützten Modellierungen

Modellmäßig sollen folgende geochemische Rahmenbedingungen diskutiert werden:

- Karbonatmilieu (Kalk, Dolomit, Pb-, Zn-, Cd-Karbonat)
- Karbonat-Chlorid-Milieu (NaCl)
- Karbonat-Sulfat-Milieu ( $\text{CaSO}_4$ )
- Karbonat-Chlorid-Sulfat-Milieu

Wie noch an Beispielen zu zeigen ist, sind die Berechnungen nur über aufwendige Programme möglich. Ziel der Darlegungen ist nicht, auf diese Programme, deren Algorithmen und theoretische Grundlagen einzugehen. Hierzu liegt umfangreiche Lehrbuchliteratur vor, wie z.B. STUMM & MORGAN (1981), SMITH & MISSEN (1982), JENNE (1979). Z.T. sind Grundlagen und Prozeduren in den Rechnerprogrammen selbst kurz beschrieben. In der vorliegenden Arbeit werden verwendet:

- WATEQ4F (BALL et al., 1987)
- PHREEQE (PARKHURST et al., 1980).

Um Mißverständnisse zu vermeiden, soll nachfolgend kurz auf die



Problematik der Berechnungen eingegangen werden, die vor allem auf dem Mangel exakter Basisdaten beruht.

## 5.2 Bildungsenergien, effektiver Ionenradius, Aktivitätskoeffizient

Die quantitative Erfassung der Anteile gelöster Spezies ist grundsätzlich auf die Richtigkeit folgender Grundlagen angewiesen

- Bildungsenergien bzw. Gleichgewichtskonstanten (K-Werte) für
  - Minerale und deren Reaktionen,
  - Komplexe und Ionen;
- effektive Ionenradien;
- Gleichungsansätze zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten.

Einen guten Überblick zur Problematik der Ermittlung von Bildungsenergien geben BARNES (1981) und GAMSJÄGER (1989). Als Datensammlungen mit Auflistungen von Gleichgewichtskonstanten und Bildungsenergien seien genannt: ROBIE et al. (1978), WOODS & GARRELS (1987), SMITH & MARTELL (1989 - Reprint von 1976). Angaben zu effektiven Ionenradien werden von ROBINSON & STOKES (1965) gegeben. Eine eingehende Revision und Diskussion hierzu liegt von HELGESON et al. (1981) vor.

Neben den Basisdaten sind die Gleichgewichtsansätze zur Berechnung einzelner Größen, insbesondere des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$ , von großer Bedeutung. Aus der umfangreichen Literatur zu diesem Problemkreis seien genannt: HÜCKEL (1925), GÜNTELBURG (1926), HELGESON & KIRKHAM (1974), SPITZER (1978), BRADLEY & PITZER (1979), MILLERO (1979), HELGESON et al. (1981), HARVIE et al. (1984), MILLERO & BYRNE (1984), PITZER (1989), WEARE (1989). Die Vielzahl der Arbeiten belegt eine bei weitem noch nicht abgeschlossene intensive Diskussion eines Grundansatzes zur Modellierung von Lösungssystemen.

### a) Bildungsenergie:

Bildungsenergien können entweder direkt aus experimentellen

Untersuchungen zur Feststellung des Energieumsatzes einer Reaktion oder aus Lösungsgleichgewichten ermittelt werden. Die Beziehung zwischen beiden Ansätzen ist gegeben mit der Gleichung

$$(1) \quad \log K = \Delta G^\circ_r / - 1.364$$

mit:  $K$  = Gleichgewichtskonstante

$\Delta G^\circ_r$  = Energieumsatz einer Reaktion im Standardzustand  
(25° C, 1 atm).

Beide Ansätze sind mit Unsicherheiten behaftet. Z.B. stellt sich bei der Ableitung aus dem experimentell ermittelten K-Wert die Frage nach der tatsächlichen Erreichung eines Gleichgewichtszustandes, zu dessen Einstellung z.T. sehr große Zeiträume erforderlich sind. Außerdem ist festzuhalten, daß Gleichgewichtskonstanten über einen nicht linearen Zusammenhang von der Ionenstärke der Lösung und, bei Berücksichtigung der Komplexbildung, von der Art der Liganden abhängt. Streng genommen spielt über den Parameter des effektiven Ionenradius auch die Art der Lösung (HELGESON et al., 1981) eine Rolle, so daß sensu strictu Gleichgewichtskonstanten nur für Lösungen eingesetzt werden können, für welche sie experimentell ermittelt wurden.

Dementsprechend variieren die in der Literatur angegebenen Daten der Bildungsenergien. Unter dem Aspekt der Lagerstättengenese und hierzu erforderliche Modellrechnungen (Spurenbereich) sind diese Variationen erheblich. Dies soll nachfolgend beispielhaft belegt werden. Ausgangspunkt hierfür bildet die Auflistung der Bildungsenergie  $\Delta G^\circ_r$  einiger Spezies, wobei jeweils Minimal- und Maximalwerte der Literaturevaluation angegeben werden (kcal/Mol; z.T. Umrechnung aus kJ):

Spezies/Mineral	kcal/Mol	Literatur
Pb <sup>2+</sup>	- 5.81	ROSSINI et al. (1952)
	- 5.83	NAUMOV et al. (1974)
Cd <sup>2+</sup>	- 18.54	SANGAMESHWAR & BARNES (1983)
	- 18.62	BAEUSHKIN et al. (1985)

$\text{Zn}^{2+}$	- 35.16	WAGMAN et al. (1982)
	- 35.21	ROBIE et al. (1978)
$\text{Ca}^{2+}$	-132.1	BABUSHKIN et al. (1985)
	-132.3	WAGMAN et al. (1982)
$\text{CO}_3^{2-}$	-126.15	WAGMAN et al. (1982)
	-126.22	ROSSINI et al. (1952)
$\text{PbCO}_3$ (Cerussit)	-149.5	RICKARD & NRIAGU (1978)
	-150.4	HELGESON et al. (1978)
$\text{CdCO}_3$ (Otavit)	-160.0	WAGMAN (1982)
	-161.14	NAUMOV et al. (1974)
$\text{ZnCO}_3$ (Smithsonit)	-174.8	ROSSINI et al. (1952)
	-175.4	NAUMOV et al. (1974)
$\text{CaCO}_3$ (Kalzit)	-269.67	NAUMOV et al. (1974)
	-270.15	CHRIST et al. (1974)

Aus diesen Basisdaten lassen sich nach Gleichungen



und

$$(3) \quad \sum \Delta G^\circ_f (\text{Produkte}) - \sum \Delta G^\circ_f (\text{Edukte}) = \Delta G^\circ_r$$

die Reaktionsenergien (25° C) und Gleichgewichtskonstanten (vgl. Gl. 1) ermitteln. Nachfolgende Berechnungen erfolgten unter dem Aspekt maximaler Varianz der Resultate.

Element	$\Delta G^\circ_f$ (kcal/ Mol)	log K	log K entspr. PHREEQE/WATEQ
Pb	17.45-18.44	-12.79 bis -13.52	-13.13 (a)
Cd	15.16-16.45	-11.11 bis -12.06	-13.74 (b)
Zn	13.37-14.09	- 9.8 bis -10.3	-10 (b)
Ca	11.15-11.90	- 8.17 bis - 8.72	- 8.475 (c)

(a): HEM, 1976;

(b): SMITH & MARTELL (1989);

(c): PLUMMER et al. (1976), JACOBSON & LANGMUIR (1974).

Wie die Auflistung der Basisdaten zeigt, beruhen die Varianzen vor allem in Unsicherheiten zur Bestimmung der Bildungsenergien der Karbonatminerale. Neben den Varianzen sind in der Tabelle weiterhin die log-K-Werte aufgelistet, wie sie standardmäßig in den Rechnerprogrammen PHREEQE und WATEQ 4F verwendet werden.

Aus der zuletzt gegebenen Auflistung geht ein Variationsbereich der log-K-Werte von 0.5 bis 0.9 hervor. Die Auswirkung der Änderung der log-K-Werte um nur 0.2 im Gleichgewichtssystem Kalzit, Smithsonit, Otavit, Cerussit in einer 2 m und 4 m NaCl-Lösung soll nachfolgend gezeigt werden ( $T = 25^\circ \text{C}$ ,  $\log p\text{CO}_2 = -1$ ).

Als geänderte log-K-Werte werden verwendet (Ansatz nach Gl. 2):

- Smithsonit: -10.2 (-10),
- Otavit: -13.54 (-13.74),
- Cerussit: -12.93 (-13.13);

Klammerwerte: Originaldaten WATEQ und PHREEQE.

Den geänderten Daten entsprechend wird eine erniedrigte Löslichkeit von Smithsonit angenommen; diejenige von Otavit und Cerussit ist erhöht. Im einzelnen berechnen sich folgende Konzentrationen (ppm):

m Na Cl	Zn		Cd		Pb	
	PW	0.2	PW	0.2	PW	0.2
2	66	43	1.2	1.9	2.4	4
4	239	171	5.7	10	8.9	16

PW: Basisdaten PHREEQE und WATEQ,

0.2: Änderung der log-K-Werte um 0.2.

Die Abweichungen der Gleichgewichtskonzentration sind bei geringer Änderung der Basisdaten schon erheblich, vor allem für Pb und Cd. In Wirklichkeit lassen die Literatur-Basisdaten noch höhere Varianzen zu (vor allem bei Cd). Außerdem wird zu zeigen sein, daß die im Rahmen dieser Studie durchgeführten experimentellen Arbeiten quantitativ wiederum andere Absolutresultate zeigen als die Berechnungen mit den Standard-Basisdaten der Programme PHREEQE und WATEQ.

Es sei jedoch betont, daß hinsichtlich der qualitativen Aussagen und Trend-Entwicklungen bei Änderung von Parametern sehr gute Übereinstimmungen zwischen Berechnungen und experimentellen Befunden bestehen.

#### b) Wirkungsradius (EI; Å)

Hierunter ist der Radius eines Ions in wäßriger Lösung zu verstehen, wobei die das Ion umgebende Dipolhülle mitzuerfassen ist. So weisen kleine, hochgeladene Ionen die größeren Radien auf. Der EI beeinflusst ebenfalls die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten.

Selbstverständlich besteht bei der Definition der EI die präzise nicht zu beantwortende Frage der Reichweite der elektrostatischen Kräfte eines Ions. Aus diesem Grund werden i.d.R. die einzelnen Ionen lediglich Größenklassen zugeordnet. Beispielhaft seien genannt ( $10^{-10}$  m): Mg = 8; Ca, Zn = 6; Cd = 5; Pb sowie  $\text{CO}_3^{2-}$  = 4,5 (KLOTZ, 1950).

HELGESON et al. (1981) legen eine detaillierte Diskussion zu der

Frage der EI vor. Hierbei zeigt sich die Abhängigkeit der EI von der Art der Lösung. Helgeson et al. geben folgende Daten ( $10^{-10}\text{m}$ ):

Lösung	Zn	Cd	Pb	Mg	Na
Chlorid	4.16	4.31	4.47	4.11	3.72
Sulfat	5.77	-	-	5.69	4.65

Die Auswirkungen der Verwendung unterschiedlicher EI sollen in den Ausführungen zur Aktivität bzw. dem Aktivitätskoeffizienten dargelegt werden.

#### c) Aktivitätskoeffizient

Die thermodynamisch wirksame Konzentration eines Ions wird als dessen Aktivität ( $a$ ) bezeichnet. Zwischen Konzentration  $m$  und Aktivität  $a$  besteht die zunächst schlicht erscheinende Beziehung

$$(4) \quad a = \gamma \cdot m,$$

mit  $\gamma$  = Aktivitätskoeffizient. Nur in Lösungen extremer Verdünnung nähert sich  $\gamma = 1$ .

Der Aktivitätskoeffizient ist zunächst abhängig von der Ionenstärke  $I$  einer Lösung, wobei gilt

$$(5) \quad I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2$$

( $m$  = Molarität,  $z$  = Ladung,  $i$  = Lösungsspezies).

Zur Berechnung von  $\gamma$  liegen mehrere Ansätze vor, wobei je nach Ansatz und verwendeten Parametern unterschiedliche Werte für  $\gamma$  resultieren. Da der Aktivitätskoeffizient letztendlich die Löslichkeiten bestimmt, werden bei unterschiedlichen Gleichungsansätzen und Parametern selbstverständlich auch unterschiedliche Konzentrationen berechnet.

Aus den vorliegenden verschiedenen Gleichungen, an welchen nach wie vor Verfeinerungen und Anpassungen vorgenommen werden (z.B. PITZER, 1989), findet in WATEQ4F und PHREEQE die erweiterte Debye-Hückel-Gleichung Verwendung (D-H-Gleichung; HÜCKEL, 1925;

BRONSTED, 1922). Trotz ihrer relativ frühen Entstehung wird sie dank ihrer einfachen Form den inzwischen vorliegenden, komplizierteren Modifikationen (PITZER, 1989) immer noch vorgezogen.

Die erweiterte D-H-Gleichung lautet:

$$(6) \quad \log y_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} + bI$$

Hierbei sind:

- i = Lösungsspezies,
- z = Ladung,
- I = Ionenstärke,
- a = effektiver Ionenradius,
- b = Korrekturkoeffizient, abhängig von der Ionenart (für Ca z.B. 0.165, für Spurenelemente = 0; TRUESDELL & JONES, 1974),
- A, B: Parameter in Abhängigkeit von der
  - Dichte der Lösung
  - Dielektrizitätskonstanten
  - Temperatur.

Eine genauere Diskussion der Parameter A und B findet sich in NORDSTROM et al. (1984).

Da hinsichtlich der effektiven Ionenradien für einzelne Elemente keine oder kaum gesicherte Angaben vorliegen, besteht im Rechnerprogramm PHREEQE die Option zur Verwendung der Gleichung nach Davies (DAVIES, 1962), in welche der effektive Ionenradius nicht eingeht:

$$(7) \quad \log y_i = -Az_i^2 \left( - \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right).$$

Ein Vergleich zur Berechnung von Pb-Zn-Cd-Konzentrationen unter Verwendung der erweiterten D-H-Gleichung und derjenigen nach Davies (D) sei nachfolgend durchgeführt. Hierbei wird auf das bereits unter dem Aspekt variierender Bildungsenergien gegebene Beispiel des Gleichgewichtssystems Kalzit, Smithsonit, Otavit,

Cerussit in NaCl 2 m bzw. 4 m zurückgegriffen. Als Bildungsenergien und effektive Ionenradien sind die Standard-Basisdaten der Rechnerprogramme verwendet.

Folgende Gleichgewichtskonzentrationen werden ermittelt (ppm):

m NaCl	Zn		Cd		Pb	
	D-H	D	D-H	D	D-H	D
2	85	66	1.2	1.2	2.5	2.4
4	263	239	5.5	5.7	8.7	8.9

Die nach der D-H-Gleichung berechneten Zn-Werte liegen etwas höher als die Resultate nach dem Davies-Ansatz. Für Pb und Cd ergeben sich praktisch gleiche Konzentrationen.

Werden in der D-H-Gleichung die Standard- $\Delta$ -Werte durch diejenigen von Helgeson für chloridische Lösungen ersetzt, resultieren folgende Varianzen (St: Standard-Datensatz PHREEQE, WATEQ; H: Helgeson; ppm):

m NaCl	Zn		Cd		Pb	
	St	H	St	H	St	H
2	85	98	1.2	1.1	2.5	2.4
4	236	282	5.5	5.2	8.7	8.3

Somit variieren je nach Ansatz zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten und des Parameters  $\Delta$  die Zn-Konzentrationen um bis zu nahezu 30% (Zn, NaCl 2 m) bzw. 43 ppm in 4 m NaCl. Die Gehalte von Cd und Pb bleiben relativ konstant.

Ein Vergleich mit den Varianzen aufgrund geänderter Bildungsenergien zeigt jedoch den wesentlich höheren Einfluß der Bildungsenergien (bzw. K-Werte). So verursacht die Änderung des log-K-Wertes von Smithsonit um 0.2 eine Verschiebung der Gleichgewichtskonzentrationen von Zn in einer 4 m NaCl-Lösung um 70 ppm. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß nach Literaturunter-



lagen die log-K-Werte für Smithsonit nicht nur um 0.2, sondern um maximal 0.5 differieren und somit eine noch größere Unsicherheit hinsichtlich quantitativer Resultate besteht.

Der Mangel an eindeutig definierten Basisdaten läßt zunächst den Einsatz von Rechnerprogrammen als wenig geeignet zur Modellierung geochemischer Prozesse im Bereich geringer Konzentrationen (Spurenelemente) erscheinen.

In diesem Zusammenhang ist jedoch mit Nachdruck darauf zu verweisen, daß Forderungen nach präziser quantitativer Modellierung durch Rechnerprogramme in diesen Konzentrationsbereichen (Spuren) nur auf der Unkenntnis der Ausgangssituation beruhen können. Die grundlegende Hauptproblematik resultiert aus der Schwierigkeit präziser Bestimmungen von Bildungsenergien. Die Verbesserung der Präzision ist außerordentlich aufwendig und für viele Substanzen ist mit exakten Daten sicher erst in weiterer Zukunft zu rechnen.

Somit können z.B. die vielfach in der Literatur vorgestellten und z.T. rechnerisch sehr aufwendigen Optimierungen der Gleichungsansätze zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten zumindest für Gleichgewichtsbestimmungen im Bereich von Spurenkonzentrationen nicht als grundsätzliche Lösung des Problems angesehen werden (z.B. HARVIE et al., 1984; HARVIE et al., 1987; PITZER, 1977; PITZER, 1979; PITZER & SIMONSON, 1986).

Aus den Darlegungen geht eindeutig hervor, daß sich im Spurenbereich Rechenmodelle auf qualitative Beschreibungen von Prozessen beschränken müssen. Unter diesem Aspekt sind sie jedoch von nicht zu überschätzendem Wert, da es undurchführbar bleibt, im natürlichen Vielkomponentensystem alle möglichen Prozesse experimentell nachzuvollziehen. Mit der Hilfe von Rechenmodellen kann eine Vorqualifizierung in mehr oder weniger interessante Ansätze erfolgen. Die in Abschn. 6.2 dargelegten Versuche beruhen in ihren Ansätzen grundsätzlich auf den nachfolgend diskutierten Modellierungen. Allerdings sind die im anschließenden Abschnitt durchgeführten Simulationen nur qualitativ zu

verstehen. Der Einfachheit halber sind die Resultate nachfolgend zwar mit absoluten Zahlenangaben belegt. Da jedoch die Basisdaten (Bildungsenergien) für den Spurenelementbereich zu ungenau sind, um quantitativ exakte Berechnungen zuzulassen, muß sich die Genauigkeit der Berechnungen auf die Relation der Konzentrationen unter verschiedenen Randbedingungen beschränken (i.f.: relative Konzentrationen).

Bereits an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß zwischen Modellierungen und Versuchsläufen hinsichtlich der relativen Konzentrationen sehr gute Übereinstimmungen bestehen. Da dies den wesentlichen Punkt der Modellierungen darstellt, kann die Einschränkung auf nur relative quantitative Aussagen in Kauf genommen werden.

### 5.3 Vorbemerkungen zum Karbonatsystem: Gleichgewichtsverhalten von Kalk und Dolomit

Als Grundlage zur Darstellung der karbonatgebundenen Pb-Zn-Vererzungen sollen zunächst die Prozesse und Voraussetzungen zur Stoffumlagerung (Zn, Pb, Cd) im reinen Kalk-Dolomit-System dargestellt werden.

Die Zusammensetzung von Gleichgewichtslösungen im reinen Karbonatmilieu richtet sich nach der Art der Karbonate, dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck und der Temperatur. Nach BURNHAM (1979) variiert der pCO<sub>2</sub> in hydrothermalen Lösungen zwischen 10<sup>-3</sup> (annähernd der Atmosphäre entsprechend) und 10<sup>0</sup> atm. Da Karbonatgesteine auf Grund ihrer Klüftigkeit offene Systeme darstellen, sind CO<sub>2</sub>-Partialdrucke > 1 atm höchstens auf sehr enge Bereiche beschränkt, wie z.B. die Aufstiegswege von Lösungen.

Das Karbonatgleichgewicht berechnet sich wie folgt:

$$(8) \quad \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{p\text{CO}_2} = pK_{\text{CO}_2} \quad (pK = -\log_{10}K)$$

mit  $pK_{\text{CO}_2} = 1.26 \text{ (8°C)}$

$pK_{\text{CO}_2} = 1.47 \text{ (25°C)}.$

Unter der Annahme eines pCO<sub>2</sub> von 1 atm resultiert aus (8) eine maximale Konzentration des gelösten CO<sub>2</sub> (= H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) bei 8°C von

0.055 m, bei 25°C von 0.034 m.

Die Aufteilung des gelösten CO<sub>2</sub> auf die einzelnen Spezies ist abhängig vom pH. Unter Standardbedingungen gilt:

$$(9) \quad \frac{[H^+] [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_1; \text{p}K_1 = 6.4$$

$$(10) \quad \frac{[H^+] [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2; \text{p}K_2 = 10.3.$$

Des weiteren sind für die Berechnungen folgende Gleichungen zu berücksichtigen:

$$(11) \quad \frac{[H^+] [OH^-]}{[H_2O]} = K_{H_2O}; \text{p}K_{H_2O} = 14$$

(12) Gesamtaktivität:

$$[CO_3^{2-}] = a_{H_2CO_3} + a_{HCO_3^-} + a_{CO_3^{2-}}$$

$$(13) \quad \frac{[Me^{2+}] [CO_3^{2-}]}{[MeCO_3]} = K_K$$

mit Me<sup>2+</sup>: - Ca (Kalk); pK<sub>K</sub> = 8,475  
 (PLUMMER et al., 1976; JACOBSON & LANGMUIR, 1974),  
 - Ca, Mg (Dolomit); pK<sub>D</sub> = 17  
 (BERNER, 1967; HELGESON, 1969),  
 - Pb (Cerussit); pK<sub>C</sub> = 13.13  
 (HEM, 1976),  
 - Zn (Smithsonit); pK<sub>S</sub> = 10  
 (SMITH & MARTELL, 1989),  
 - Cd (Otavit); pK<sub>O</sub> = 13.74  
 (SMITH & MARTELL, 1989).

(14) Kation-Anion-Balance:

$$2 m_{Me^{2+}} = 2 m_{CO_3^{2-}} + m_{HCO_3^-} + m_{OH^-} - m_{H^+}.$$

Aus den Gleichungen (8) - (13) lassen sich berechnen:

- a)  $m_{\text{CO}_3^{2-}}$ , als Grundlage zur Ermittlung der Karbonat- und Karbonatkomplex-Stabilität von  $\text{Me}^{2+}$ ;
- b)  $m_{\text{Me}^{2+}}$ , als Grundlage der Berechnung von Aktivität, Aktivitätskoeffizient, Gesamtkonzentration der Karbonatkationen sowie Ionenstärke der Lösung;
- c) pH.

Die für einen speziellen Karbonattyp aus Gleichungen (8) - (14) abzuleitenden Zusammenhänge sind schematisch in Abb. 27 für Kalk (25°C) dargestellt.

Unbeachtet des Vorhandenseins weiterer Karbonattypen (z.B. Dolomit, Cerussit) soll am sehr einfachen Beispiel des Kalkgleichgewichtes auf die Zusammenhänge hingewiesen werden, welche die Ermittlung der wahren Gleichgewichtskonzentrationen erfordern. Die Berechnungen nach Gleichung (8) - (14) gehen von der Annahme einer Ionenstärke  $(I) = 0$  aus. Hiermit wäre die Aktivität der einzelnen Lösungsspezies  $= 1$ . Da jedoch bereits Spezies gelöst vorliegen (z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), ist  $I \neq 0$ ; somit gilt:

$$(4) \quad a = \gamma \cdot m.$$

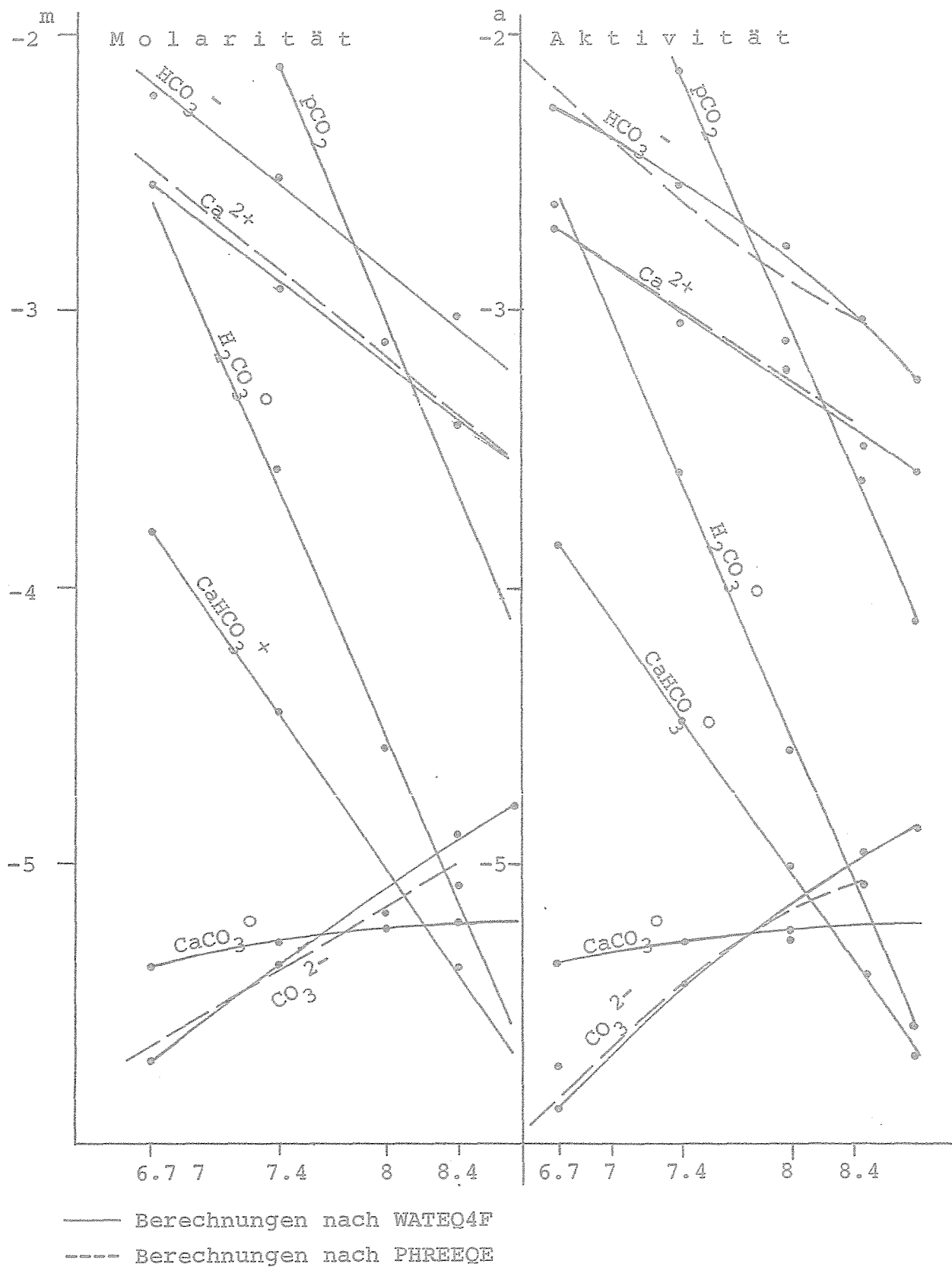
Da in diesem Konzentrationsbereich  $\gamma \leq 1$ , folgt qualitativ, daß die Konzentrationen der Lösungsspezies erhöht werden müssen, bis das jeweilige Aktivitätsprodukt den Gleichgewichtswert  $K$  erreicht:

$$(15) \quad \gamma^{+} m^{+} \cdot \gamma^{-} m^{-} = K$$

(+: Kation, -: Anion).

Rein rechnerisch liegt somit ein Konvergenzproblem vor, das nur iterativ gelöst werden kann. Die Prozedur sei beispielhaft an der Gleichgewichtslösung von Kalzit bei einem  $p\text{CO}_2$  von  $10^{-2}$  atm ( $\text{pH} = 7.4$ ) gezeigt (25°C). Bei diesem pH liegen in nennenswerten Größen nur  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{Ca}^{2+}$  vor, während die anderen Komponenten vernachlässigbar gering sind (vgl. Abb. 27). Die Aktivität von  $\text{HCO}_3^-$  ist unter den gegebenen Bedingungen nach Gleichungen (8) und (9) festgelegt. Für die Aktivität von  $\text{Ca}^{2+}$  gilt Gleichung

Abb. 27: Gleichgewichtslösungen von Kalk in Abhängigkeit von  $p\text{CO}_2$  und pH



(8) - (10) und (13):

$$(17) \quad a\text{HCO}_3^- = K_1 \cdot 10^{3.93} = 10^{-2.47} \text{ m},$$

$$(18) \quad a\text{Ca}^{2+} = K_K: (K_1 \cdot K_2 \cdot 10^{11.33}) = 10^{-2.93} \text{ m}.$$

Zur Aufrechterhaltung der Gleichgewichtsbedingungen müssen diese Aktivitäten auch bei anderen Ionenstärken konstant bleiben. Die Berechnung der Ionenstärke (I) erfolgt nach dem Ansatz von LEWIS & RANDALL (Gleichung (5)). Der Aktivitätskoeffizient ( $\gamma$ ) ist nach Gleichung (6) ermittelt (D-H-Gleichung).

Iteration	I	$\gamma^+$	$\gamma^-$	$m^{2+}$	$m^-$	Ca <sup>2+</sup> ppm	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ppm
0	0	1	1	10 <sup>-2.93</sup>	10 <sup>-2.47</sup>	47	207
1	4E-3	.77	.93	10 <sup>-2.82</sup>	10 <sup>-2.46</sup>	61	222
2	4.9E-3	.75	.93	10 <sup>-2.805</sup>	10 <sup>-2.44</sup>	63	222
3	5E-3	.75	.93	10 <sup>-2.81</sup>	10 <sup>-2.44</sup>	63	222

Wie aus der Berechnung hervorgeht, ist bereits mit der dritten Iteration die Konvergenz erreicht. Allerdings ist hier ein extrem gering lösliches Salz (Kalk) diskutiert. Bei leichter löslichen Salzen oder Mehrkomponentensystemen sind deutlich mehr Iterationen erforderlich (Gips: ca. 10, Mehrkomponentensystem: > 100).

Festzustellen bleibt jedoch, daß selbst die extrem geringen Ionenstärken, wie sie die Lösung reinen Kalkes im reinen Wasser hervorruft, eine signifikante Diskrepanz zwischen Konzentration und Aktivität verursacht, wobei die Aktivitäten niedriger als die Konzentrationen liegen.

Die Molaritäten und Aktivitäten des Kalk-Gleichgewichtssystems in Abhängigkeit vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck bzw. pH sind in Abb. 27 dargestellt. Da für die individuellen Aktivitäten die Ladungen der einzelnen Spezies von maßgebender Bedeutung sind, ist der Unterschied zwischen Aktivität und Konzentration vor allem bei Ca<sup>2+</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> evident, wobei er insbesondere bei hohen Gesamtsalzlasten, also z.B. niedrigem pH, zum Tragen kommt. Bei

Abnahme der Salzlasten geht die Diskrepanz gegen Null (hoher pH).

Eine wesentliche Erhöhung der Löslichkeiten wird durch Fremdsalzlasten bewirkt. Die am Beispiel der Lösung von reinem Kalk in reinem Wasser dargestellte Berücksichtigung der Ionenstärke stellt daher lediglich eine entfernte Approximation an reale Verhältnisse dar. Neben den im reinen Karbonatgleichgewicht berücksichtigten Lösungsspezies liegen in natürlichen Systemen weitere Spezies vor, die die Aktivität von "freiem"  $\text{Me}^{2+}$  drastisch reduzieren. Dies hat zur Folge, daß die in Gleichungen (8)-(13) genannten Konstanten wiederum nur bei Erhöhung von  $\text{Ca}^{2+}$  erhalten werden können.

Zu berücksichtigen sind hierbei:



Die Prozedur zur Ermittlung von "freiem"  $\text{Ca}^{2+}$  (= thermodynamisch aktiv) sei nachfolgend dargestellt:

Für Gleichungen (19)-(22) gelten die Gleichgewichtskonstanten ( $[]$  = Aktivität):

$$\text{aus (19)} \quad \frac{[\text{CaOH}^+]}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]} = K_3 \quad (23)$$

$$\text{aus (20)} \quad \frac{[\text{CaHCO}_3^+]}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]} = K_4 \quad (24)$$

$$\text{aus (21)} \quad \frac{[\text{CaCO}_3^0]}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]} = K_5 \quad (25)$$

$$\text{aus (22)} \quad \frac{[\text{CaSO}_4^0]}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]} = K_6 \quad (26)$$

Zur Auflösung nach den  $\text{Ca}^{2+}$ -Spezies gilt: aus (23)

$$m_{\text{CaOH}^+} = \frac{K_3 \cdot [\text{OH}^-] \cdot m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{\gamma_{\text{CaOH}^-}} \quad (27)$$

aus (24)

$$m_{\text{CaHCO}_3^+} = \frac{K_4 \cdot [\text{HCO}_3^-] \cdot m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{\gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} \quad (28)$$

aus (25)

$$m_{\text{CaCO}_3^0} = \frac{K_5 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{\gamma_{\text{CaCO}_3^0}} \quad (29)$$

aus (26)

$$m_{\text{CaSO}_4^0} = \frac{K_6 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{\gamma_{\text{CaSO}_4^0}} \quad (30).$$

Aus (13) sowie (19) bis (22) gilt für Gesamt- $\text{Ca}^{2+}$ :

$$(31) \quad m_{\text{Ca-total}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaOH}^+} + m_{\text{CaHCO}_3^+} \\ + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaSO}_4^0}.$$

Aus (23) sowie (27) bis (31) folgt für die Konzentration von  $\text{Ca}^{2+}$ , die tatsächlich für Reaktionen zur Verfügung steht ("freies"  $\text{Ca}^{2+}$ ; 32):

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{m_{\text{Ca-total}}}{1 + \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \left[ \frac{K_3 [\text{OH}^-]}{\gamma_{\text{CaOH}^-}} + \frac{K_4 [\text{HCO}_3^-]}{\gamma_{\text{CaHCO}_3^-}} + \frac{K_5 [\text{CO}_3^{2-}]}{\gamma_{\text{CaCO}_3^0}} + \frac{K_6 [\text{SO}_4^{2-}]}{\gamma_{\text{CaSO}_4^0}} \right]}$$

Aus (32) ist leicht ersichtlich, daß nur ein geringer Teil der



Ca-Konzentrationen als (freies)  $\text{Ca}^{2+}$  vorliegt. Nach (17) muß jedoch in Gegenwart von Kalk eine gewisse Ca-Aktivität ("freies Ca") erreicht werden. Dies hat die Auflösung von Kalk bis zum Erreichen des Aktivitätsproduktes zur Folge und somit eine Ca-Konzentration, die weit über der nach dem einfachen Löslichkeitsprodukt berechneten liegt.

Neben nicht assoziiertem ("freiem")  $\text{Ca}^{2+}$  treten weitere Ca-Spezies in der Lösung auf (z.B.  $\text{CaOH}^+$ ), deren Konzentrationen ebenfalls den sich in den Berechnungen schrittweise ändernden Ionenstärken unterliegen. Die Ermittlung des Anteils dieser Spezies macht somit zusätzliche, bis hin zur Konvergenz durchzuführende Iterationen erforderlich.

In Wirklichkeit müssen zur Berechnung von  $\text{Ca}^{2+}$  auch noch Phosphatspezies einbezogen werden. Bei Pb-, Zn-, und Cd-Karbonaten spielen außerdem Chloridspezies eine große Rolle. Die Berechnungsprozeduren sind jedoch analog den in Gleichungen (19)-(21) für  $\text{Ca}^{2+}$  gegebenen.

#### Temperaturabhängigkeit

Die den Modellierungen zugrunde liegenden Gleichgewichtskonstanten  $K$  sind Temperatur-abhängig und bedürfen bei Änderungen der Temperatur in jedem Falle der Korrektur. Hierzu liegen für einzelne Lösungskomponenten spezielle Terme vor, wie z.B. für

$$(33) \quad \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]} = K \quad , \quad \text{mit}$$

$$(34) \quad \log K = 356.3094 + 0.0609196 T \\ - 21834.37/T - 126.8339 \log T \\ + 1684915/T^2$$

( $T$  in Kelvin; PLUMMER & BUSENBERG, 1982).

In den meisten Fällen wird jedoch zur Anpassung der  $K$ -Werte an sich ändernde Temperaturen die Gleichung nach Van't Hoff verwendet. Ausgehend von konstanten Enthalpien, was über gewisse Temperaturbereiche mit hinreichender Genauigkeit erfüllt ist, gilt:

$$(35) \quad 2.303 \log K_{T_2} = - \frac{\Delta H_r^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + 2.303 \log K_{T_1} ;$$

$K_{T_2}$  ,  $K_{T_1}$  : Gleichgewichtskonstante bei  $T_1$  bzw.  $T_2$ ,

$H_r^0$  : Reaktionsenthalpie,

$R$  : Gaskonstante.

In Abhängigkeit von der Temperatur ändern sich neben den Gleichgewichtskonstanten auch die Gleichgewichts-pH-Werte. Bei Berücksichtigung der T-Abhängigkeit der K-Werte resultieren aus Gleichungen (8)-(14) folgende pH-Werte:

	T° C	8	25	70
pCO <sub>2</sub>				
10°		5.9	6	6.2
10 <sup>-3,5</sup>		8.2	8.4	8.5

#### Folgerungen

Die Anmerkungen zur Modellierung des Karbonatsystems gelten in gleicher Weise für Simulationen im Chlorid- und Sulfatsystem. Äußerst aufwendig werden die Berechnungen bei der Kombination mehrerer Systeme, wie z.B. des Chlorid- und Karbonatsystems. Da bis zur Erreichung der Konvergenz häufig 150 und mehr Iterationen durchgeführt werden müssen, läßt sich die Berechnung in angemessener Zeit nur mit leistungsfähigen Computern durchführen (z.B. IBM-AT mit 16-Bit-Prozessor, Koprozessor, 40 MB-Festplatte und 1,2 MB-RAM). Der sachgerechte Einsatz der Programme erfordert die genaue Kenntnis ihres Leistungsspektrums. In der vorliegenden Arbeit wurden die Programme PHREEQE (PARKHURST et al., 1980) und WATEQ4F (BALL et al., 1987) verwendet. Zur Absicherung erfolgte die Gegenprüfung der Resultate durch das jeweils andere Programm.

Es kann jedoch nicht genug betont werden, daß der Einsatz von Rechnerprogrammen nur bei klarer Definition von Randbedingungen sinnvoll ist. Eine profunde Kenntnis der geologischen Situation ist daher unabdingbar.

Weiterhin gilt, daß die Modellierungsbefunde durch Feldbefunde und mittels Analysendaten verifizierbar sein müssen. Diese Bedingungen setzen wiederum eine klar definierte geologische Einheit voraus, die quasi als geschlossenes System modellhaft den Ansprüchen einer nachvollziehenden Simulation von Prozeßabläufen genügen kann. In der vorliegenden Arbeit wurde unter diesem Aspekt das bereits beschriebene Gebiet des Vasbecker Beckens um die Silberkuhle ausgewählt.

#### 5.4 Berechnungen im reinen Karbonatsystem

Die geologische Position karbonatgebundener Pb-Zn-(Cd-)Lagerstätten im Umfeld von Evaporitserien weist zwar auf die dominierende Rolle von Chlorid und Sulfat für die Elementumlagerung und -fixierung hin. Als Basis zum Verständnis und zur Einschätzung der Stoffumlagerungen in diesem Mehrkomponentensystem soll jedoch zunächst das Verhalten von Pb-, Zn- und Cd-Karbonat (EM-Karbonate) im reinen Karbonatsystem, also unter Beteiligung von Kalk und Dolomit, jedoch ohne Chlorid und Sulfat diskutiert werden.

Die Beträge der im reinen Karbonatsystem umgesetzten Stoffmengen sind unter natürlichen Änderungen der Rahmenbedingungen zu gering, um lagerstättenbildende Prozesse auszulösen. Das Verständnis der Umlagerungsprozesse in diesem System ist jedoch für die Erfassung von Langzeitprozessen von grundsätzlichem Interesse. Hierbei spielen sich langsam und weiträumig ändernde Gradienten die maßgebende Rolle, so daß Variationen von T und  $p\text{CO}_2$  z.B. für die Ausbildung von Halos im reinen Karbonatsystem maßgebend werden. Zu denken ist hierbei etwa an klimatische Änderungen mit entsprechenden  $p\text{CO}_2$ -Variationen der das Kluftsystem perkolierenden Lösungen oder sich ändernde Wärmegradienten bei zunehmender Sedimentüberdeckung.

Eine Auflistung der möglichen Lösungsspezies und Phasen für das Gleichgewichtssystem Ca-, Pb-, Zn-, Cd-Karbonat findet sich in Tab. 53 (nach WATEQ4F; BALL et al., 1987). Aus den Elementen und

Tab. 53 (1 v. 2):

Lösungsspezies im Gleichgewichtssystem Ca-, Pb-, Zn-, Cd-Karbonat bei 25° C und pH 8.4 (nach WATEQ4F, BALL et al., 1987)

WATEQ4F

	TEMP	=	25.000000
	PH	=	8.400000
	FLG	=	PPH
	DENS	=	1.000000
Ca	:	0	: 16.0000000
HCO3	:	6	: 58.0000000
CO3	:	17	: 0.6000000
Zn	:	145	: 3.2000000
Cd	:	160	: 0.0008000
Pb	:	182	: 0.2900000

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	8.554158E-05	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01
2	2.308930E-06	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01
3	1.380883E-07	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01	0.000000E-01

Anal EPHCAT = 0.8992    Anal EPHAN = 0.9732    Percent difference in input cation/anion balance = -7.8999  
Calc EPHCAT = 0.8118    Calc EPHAN = 0.9024    Percent difference in calc cation/anion balance = -10.5724  
Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00139  
Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00128

			Effective									
T	pH	TDS ppm	Ionic Str	pO2 Atm	pCO2 Atm	pCH4 Atm	CO2 Tot	Uncom CO2	ppm Uncom CO2	Ncrb Alk	aH2O	
25.00	8.400	78.1	0.00128	3.02E-50	2.18E-04	1.15E-48	0.00093	8.90E-04	3.92E+01	2.63E-06	1.0000	

I	Species		Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	Activity	Act Coeff	-Log Act
0	Ca	2	16.000	15.632	3.992E-04	3.901E-04	3.330E-04	0.8536	3.478
28	CaOH	1		0.001257		2.202E-08	2.115E-08	0.9607	7.675
29	CaHCO3	1		0.372		3.684E-06	3.539E-06	0.9607	5.451
30	CaCO3 aq	0		0.548		5.475E-06	5.477E-06	1.0003	5.261
63	H	1		0.000004		4.135E-09	3.981E-09	0.9627	8.400
26	OH	-1		0.045		2.633E-06	2.529E-06	0.9607	5.597
17	CO3	-2	0.600	0.690	9.999E-06	1.150E-05	9.818E-06	0.8538	5.008
	HCO3	-1	58.000	52.892	9.506E-04	8.669E-04	8.333E-04	0.9613	3.079
	H2CO3 aq	0		0.462		7.455E-06	7.458E-06	1.0003	5.127
145	Zn	2	3.200	0.782	4.896E-05	1.196E-05	1.019E-05	0.8518	4.992
272	ZnHCO3	1		0.141		1.112E-06	1.069E-06	0.9607	5.971
273	ZnCO3	0		2.501		1.995E-05	1.995E-05	1.0003	4.700
274	Zn(CO3)2	-2		0.912		4.918E-06	4.189E-06	0.8518	5.378
151	ZnOH	1		0.241		2.920E-06	2.805E-06	0.9607	5.552
152	Zn(OH)2	0		0.804		8.088E-06	8.091E-06	1.0003	5.092
153	Zn(OH)3	-1		0.000779		6.690E-09	6.427E-09	0.9607	8.192
154	Zn(OH)4	-2		0.000000		3.004E-13	2.558E-13	0.8518	12.592
160	Cd	2	0.000800	0.000249	7.118E-09	2.216E-09	1.888E-09	0.8518	8.724
166	Cd(CO3)3	-4		0.000000		5.634E-18	2.966E-18	0.5264	17.528
275	CdHCO3	1		0.000036		2.061E-10	1.980E-10	0.9607	9.703
276	CdCO3	0		0.000802		4.654E-09	4.655E-09	1.0003	8.332
167	CdOH	1		0.000005		4.105E-11	3.944E-11	0.9607	10.404
168	Cd(OH)2	0		0.000000		5.318E-13	5.320E-13	1.0003	12.274
169	Cd(OH)3	-1		0.000000		1.561E-17	1.499E-17	0.9607	16.824
170	Cd(OH)4	-2		0.000000		3.940E-23	3.356E-23	0.8518	22.474
171	Cd2OH	3		0.000000		5.206E-19	3.628E-19	0.6970	18.440
182	Pb	2	0.290000	0.001861	1.400E-06	8.982E-09	7.650E-09	0.8518	8.116
278	PbHCO3	1		0.001414		5.271E-09	5.064E-09	0.9607	8.296
241	PbCO3 aq	0		0.349		1.305E-06	1.305E-06	1.0003	5.884
187	Pb(CO3)2	-2		0.012		3.780E-08	3.220E-08	0.8518	7.492
192	PbOH	1		0.008743		3.900E-08	3.747E-08	0.9607	7.426
193	Pb(OH)2	0		0.000883		3.660E-09	3.661E-09	1.0003	8.436
194	Pb(OH)3	-1		0.000003		1.099E-11	1.056E-11	0.9607	10.976
	Pb(OH)4	-2		0.000000		7.134E-15	6.076E-15	0.8518	14.216
	Pb2OH	3		0.000000		9.142E-15	6.372E-15	0.6970	14.196
200	Pb3(OH)4	2		0.000000		2.720E-15	2.317E-15	0.8518	14.635

Tab. 53 (Fortsetzung; 2 v. 2):

Lösungsspezies im Gleichgewichtssystem Ca-, Pb-, Zn-, Cd-Karbonat  
bei 25° C und pH 8.4 (nach WATEQ4F, BALL et al., 1987)

Phase	Log AP/KT	Sigma(A)	Sigma(T)	Log AP/MinKT	Log AP/MaxKT	Log AP	Log KT	Log MinKT	Log MaxK
21 Aragonite	-0.149	0.000	0.020	0.000	0.000	-8.486	-8.336	0.000	0.000
150 Artinite	-4.763	0.000	0.000	0.000	0.000	4.837	9.600	0.000	0.000
12 Calcite	-0.006	0.000	0.020	0.074	0.000	-8.486	-8.480	-8.560	0.000
265 Zn metal	-30.749	0.000	0.000	0.000	-30.782	-4.992	25.757	0.000	25.790
268 Smithsonite	0.000	0.000	0.000	0.810	-0.180	-10.000	-10.000	-10.810	-9.820
269 ZnCO <sub>3</sub> , 1H <sub>2</sub> O	0.260	0.000	0.000	0.000	0.000	-10.000	-10.260	0.000	0.000
271 Zn(OH) <sub>2</sub> (a)	-0.642	0.000	0.000	-0.452	-0.672	11.808	12.450	12.260	12.480
272 Zn(OH) <sub>2</sub> (c)	-0.392	0.000	0.000	0.000	0.000	11.808	12.200	0.000	0.000
273 Zn(OH) <sub>2</sub> (b)	0.058	0.000	0.020	0.488	-0.082	11.808	11.750	11.320	11.890
274 Zn(OH) <sub>2</sub> (g)	0.098	0.000	0.000	0.618	-0.032	11.808	11.710	11.190	11.840
275 Zn(OH) <sub>2</sub> (e)	0.308	0.000	0.030	0.858	0.188	11.808	11.500	10.950	11.620
281 ZnO(active)	0.498	0.000	0.000	0.238	-0.052	11.808	11.310	11.570	11.860
282 Zincite	0.668	0.000	0.000	0.818	0.268	11.808	11.140	10.990	11.540
312 Cd metal	-22.214	0.000	0.000	0.000	-22.364	-8.724	13.490	0.000	13.640
Gamma Cd	-22.314	0.000	0.000	0.000	0.000	-8.724	13.590	0.000	0.000
Ottavite	0.008	0.000	0.000	0.078	-2.522	-13.732	-13.740	-13.810	-11.210
320 Cd(OH) <sub>2</sub> (a)	-5.654	0.000	0.000	-5.534	-6.224	8.076	13.730	13.610	14.300
321 Cd(OH) <sub>2</sub> (c)	-5.574	0.000	0.040	0.000	0.000	8.076	13.650	0.000	0.000
326 Montepsonite	-7.044	0.000	0.000	0.000	-7.664	8.076	15.120	0.000	15.740
360 Pb metal	-12.386	0.000	0.000	-12.186	-12.426	-8.116	4.270	4.070	4.310
365 Cerrusite	0.006	0.000	0.000	0.316	-0.294	-13.124	-13.130	-13.440	-12.830
367 Massicot	-4.226	0.000	0.000	-4.106	0.000	8.684	12.910	12.790	0.000
368 Litharge	-4.036	0.000	0.000	-3.956	-4.386	8.684	12.720	12.640	13.070
369 PbO, .3H <sub>2</sub> O	-4.296	0.000	0.000	0.000	0.000	8.684	12.980	0.000	0.000
370 Pb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-3.941	0.000	0.000	-3.661	0.000	-4.441	-0.500	-0.780	0.000
378 Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-6.777	0.000	0.000	0.000	0.000	4.243	11.020	0.000	0.000
386 Plattnerite	-23.816	0.000	0.000	-23.516	0.000	25.484	49.300	49.000	0.000
387 Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-26.873	0.000	0.000	0.000	0.000	34.167	61.040	0.000	0.000
388 Minium	-30.839	0.000	0.000	-27.949	0.000	42.851	73.690	70.800	0.000
389 Pb(OH) <sub>2</sub> (c)	0.534	0.000	0.000	0.000	-4.946	8.684	8.150	0.000	13.630
392 Hydrcerrusite	-0.105	0.000	0.000	0.000	0.000	-17.565	-17.460	0.000	0.000
393 Pb <sub>2</sub> O(OH) <sub>2</sub>	-8.833	0.000	0.000	0.000	-9.733	17.367	26.200	0.000	27.100

der Vielzahl der Spezies tragen in größerem Umfang zur Gesamtkonzentration lediglich folgende bei:

- $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnCO}_3^0$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$ ;
- $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdCO}_3^0$ ;
- $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PbCO}_3^0$ ,  $\text{PbOH}^+$ .

#### 5.4.1 Zinkkarbonat

Bei der Simulation des Verhaltens von Zn im reinen Karbonatsystem sind folgende Spezies, Minerale und Reaktionen berücksichtigt:

Reaktion		log K	Literatur
(36)	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	25.8	WAGMAN et al. (1968)
(37)	$\text{ZnCO}_3(\text{Smithsonit}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	10.0	SMITH & MARTELL (1989)
(38)	$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnCO}_3^0 \text{ aq.}$	5.3	ZIRINO & YAMAMOTO (1972)
(39)	$\text{Zn}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{ZnHCO}_3^+$	2.1	ZIRINO & YAMAMOTO (1972)
(40)	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$	-9.0	BAES & MESMER (1976)
(41)	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_2 \text{ aq.} + 2\text{H}_2\text{O}$	-16.9	BAES & MESMER (1976)

Die Berechnungen für Zink weisen für das EM'Karbonatsystem hohe Löslichkeiten aus (Abb. 28). Je nach T und  $p\text{CO}_2$  werden Konzentrationen (relativ, vgl. Abschn. 5.2) zwischen 10 und 100 ppm erreicht. Im Kalk bzw. Kalk-Dolomit-System bleibt die Löslichkeit um den Faktor 10 niedriger. In Gegenwart von Dolomit sind die Konzentrationen zwar besonders gering, verglichen mit denjenigen im reinen EM'Karbonatsystem jedoch ähnlich dem EM'Karbonat-Kalk-System.

In allen Systemen liegt die Zn-Gesamtkonzentration im Bereich niedriger T relativ hoch. Auf Grund der Abnahme der Löslichkeit

Abb. 28 a:

Löslichkeiten von Zn-Spezies im System Kalk,  
Zn-, Pb-, Cd-Karbonat in Abhängigkeit von der  
Temperatur und  $p\text{CO}_2$

-----  $\log p\text{CO}_2 = -2$ ; \_\_\_\_\_  $\log p\text{CO}_2 = -3.5$

$\text{Zn}/\text{ZnCO}_3^0$ : Anteil von Zn aus  $\text{ZnCO}_3$ -Spezies

alle Konzentrationen relativ; vgl. Abschn. 5.2

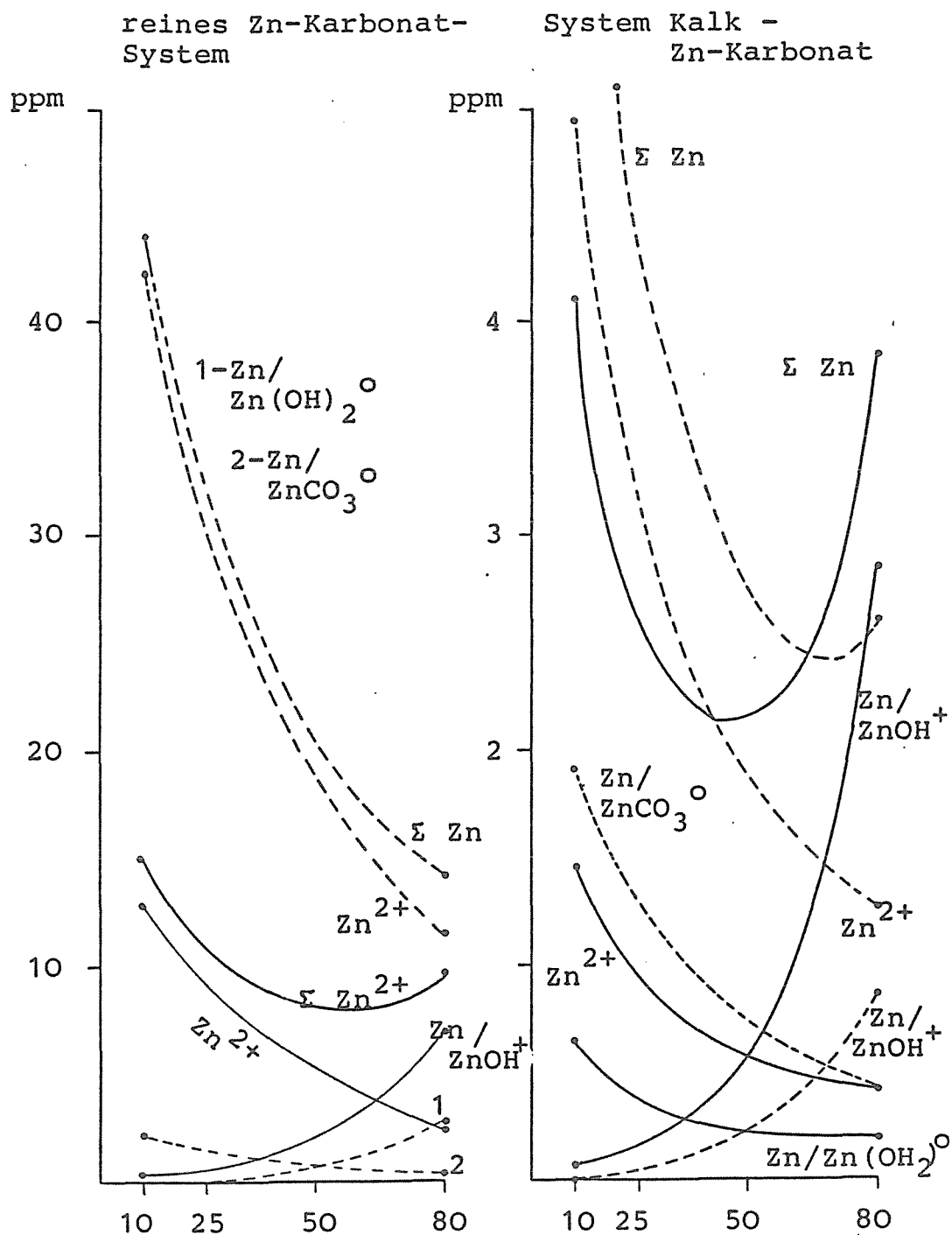


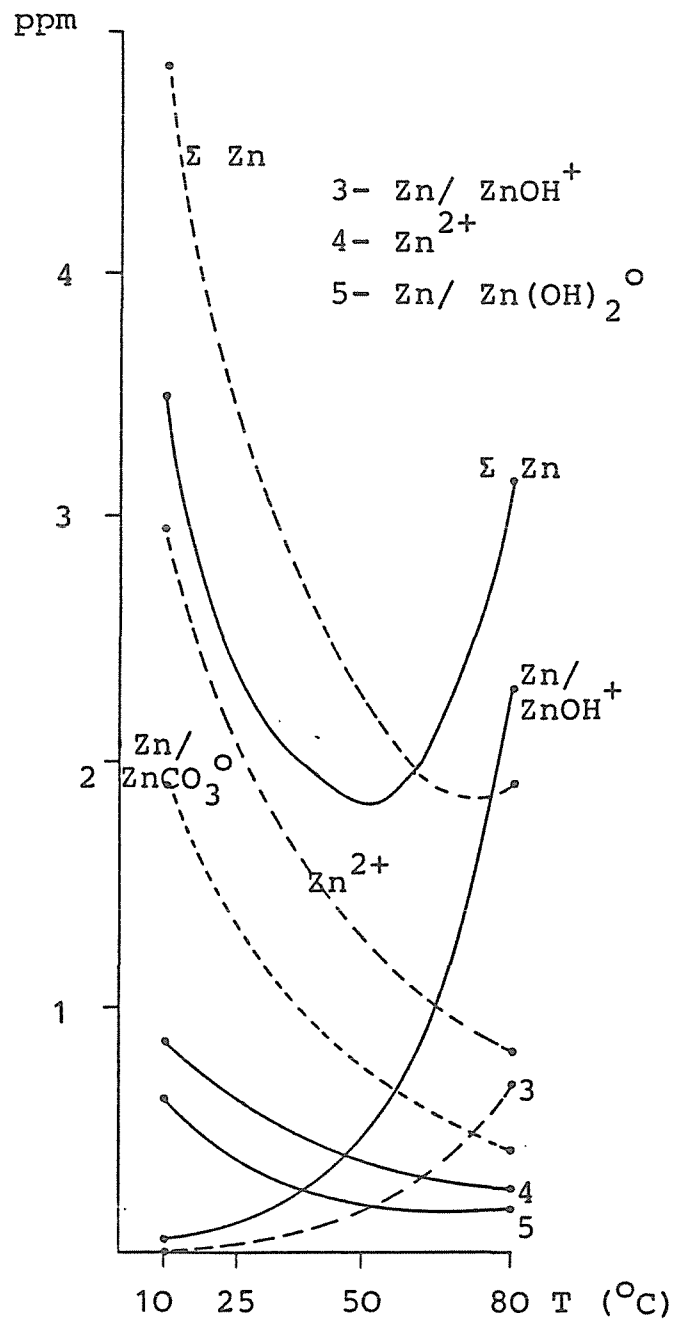
Abb. 28 b:

Löslichkeiten von Zn-Spezies im System Dolomit,  
Zn-, Pb-, Cd-Karbonat in Abhängigkeit von der  
Temperatur und  $p\text{CO}_2$

----  $\log p\text{CO}_2 = -2$ ; —  $\log p\text{CO}_2 = -3.5$

Zn/  $\text{ZnCO}_3^0$ : Anteil von Zn aus  $\text{ZnCO}_3$ -Spezies

alle Konzentrationen relativ; vgl. Abschn. 5.2





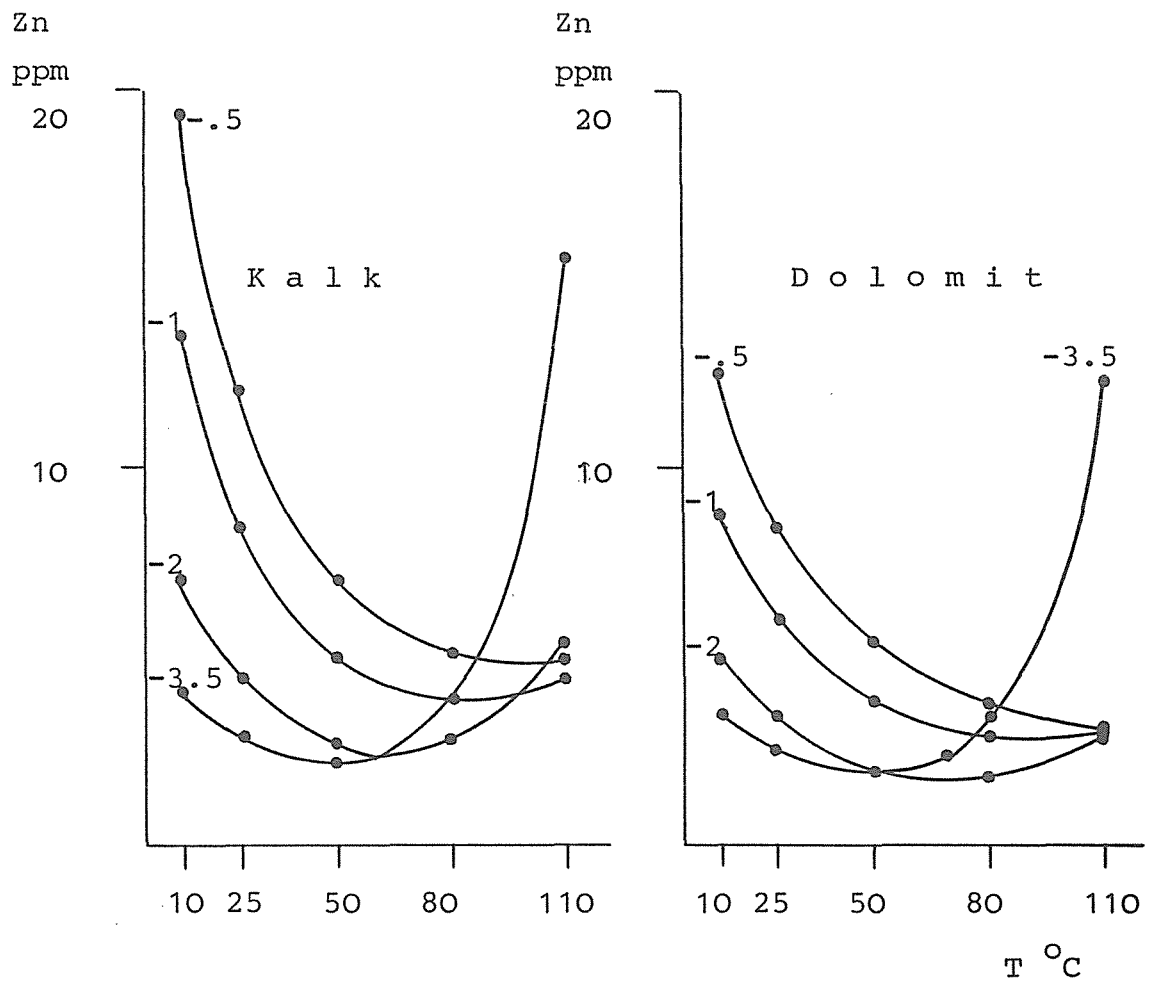
von  $\text{CO}_2$  mit zunehmenden Temperaturen nimmt auch die  $\text{Zn}^{2+}$ -Konzentration sowie diejenige des  $\text{ZnCO}_3^\circ$  in den Lösungen ab. Dagegen baut sich bei erhöhten Temperaturen der  $\text{ZnOH}^+$ -Komplex auf. Die Zn-Gesamtgehalte durchlaufen somit ein Minimum, das in Gegenwart von Kalk und Dolomit bei  $50^\circ\text{--}70^\circ\text{C}$  liegt (Abb. 28). Somit ist unter Voraussetzung der ständigen Equilibrierung der Lösungen mit den Umgebungsbedingungen, wie dies bei langsamen Perkolationsprozessen gegeben ist, die Fixierung von Zn im Temperaturbereich von  $50^\circ\text{--}70^\circ\text{C}$  besonders intensiv. Bei hydrothermaler Zufuhr (ohne Fremdionen) resultiert in diesem Abkühlungsstadium ein Ausfällungsmaximum. Die weitere Abkühlung verursacht jedoch eine deutliche Remobilisierung, besonders bei erhöhtem  $\text{pCO}_2$ . Die hierdurch bewirkte Zn-Umverteilung ist insofern effizient, als niedrige Temperaturen den Normalbedingungen in den Karbonatkomplexen und somit Langzeitprozessen entsprechen.

Neben der Ausfällung durch Abkühlung spielt bei der EM-Karbonatfixierung auch die Druckentlastung mit entsprechender Reduzierung des  $\text{pCO}_2$  eine Rolle. Wie die Berechnungen zeigen, weisen Druckentlastungseffekte wiederum bei Zn (im Vergleich zu Pb und Cd) die signifikantesten Verschiebungen in den Gleichgewichtskonzentrationen auf. Die durch Druckentlastungseffekte verursachten Ausfällungsbeträge sind von der Temperatur abhängig. Intensive Ausfällungsprozesse sind bei niedrigen Temperaturen zu erwarten (Abb. 29). Bei  $80^\circ\text{C}$  verursacht die Druckentlastung jedoch wieder die Auflösung von Zn-Karbonat.

Unter dem Aspekt der Anlage von Lagerstätten und Halos sind aus den Befunden nachstehende Folgerungen abzuleiten:

- erhöhter  $\text{pCO}_2$  vermindert bei hohen T die Löslichkeit von Zn-Karbonat; bei niedriger T wird die Löslichkeit verstärkt;
- hydrothermale Lösungen mit geringem  $\text{pCO}_2$  sollten daher stärkere Zn-Konzentrationen aufweisen als solche mit hohem  $\text{pCO}_2$ ;
- Lösungen mit geringem  $\text{pCO}_2$  und hohen T durchlaufen bei Abkühlung ein Ausfällungsmaximum von Smithsonit bei ca.  $50^\circ\text{C}$ ;
- bei Zunahme des  $\text{pCO}_2$  wird besonders im tiefthermalen Bereich

Abb.29: Gesamtkonzentration von Zn in Abhängigkeit von  $p\text{CO}_2$  und T in Gegenwart von Kalk bzw. Dolomit (Konzentrationen vgl. Abschn. 5.2)  
 $-.5, -1, -2, -3.5$ :  $\log p\text{CO}_2$



Zn-Karbonat leicht wieder gelöst und somit ein Zn-Halo gebildet.

#### 5.4.2 Cadmiumkarbonat

Bei der Berechnung der Cd-Konzentration werden folgende Spezies, Minerale und Reaktionen berücksichtigt:

	Reaktion	log K	Literatur
(42)	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	56.44	WAGMAN et al. (1969)
(43)	$\text{Cd}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CdHCO}_3^+$	8.79	ZIRINO & YAMAMOTO (1972)
(44)	$\text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CdCO}_3 \text{ aq.}$	22.59	ZIRINO & YAMAMOTO (1972)
(45)	$\text{CdCO}_3(\text{otavit}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-57.4	SMITH & MARTELL (1989)
(46)	$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CdOH}^+ + \text{H}^+$	-42.1	BAES & MESMER (1976).

Die weiteren Spezies, wie z.B. Cd-Hydroxid-Komplexe spielen bei allen hier diskutierten Bedingungen nur eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der hohen Bildungsenergie von Otavit ist die Löslichkeit im reinen EM-Karbonatsystem extrem gering und soll hier lediglich der Vollständigkeit halber ausgeführt werden. Die Cd-Gesamtkonzentrationen berechnen sich zu maximal 11 ppb.

In Gegenwart von Kalk und Dolomit wird Cd ebenfalls sehr stark fixiert. Als Maximum der Gleichgewichtskonzentration werden bei 110°C und  $p\text{CO}_2 = 10^{-0.5}$  4 ppb Cd berechnet. Wie zu zeigen sein wird, kann Cd jedoch ebenso wie Zn und Pb als Chlorid- und Sulfatkomplex transportiert werden. Im rein karbonatischen Milieu ist Cd als immobil zu klassifizieren.

## 5.4.3 Bleikarbonat

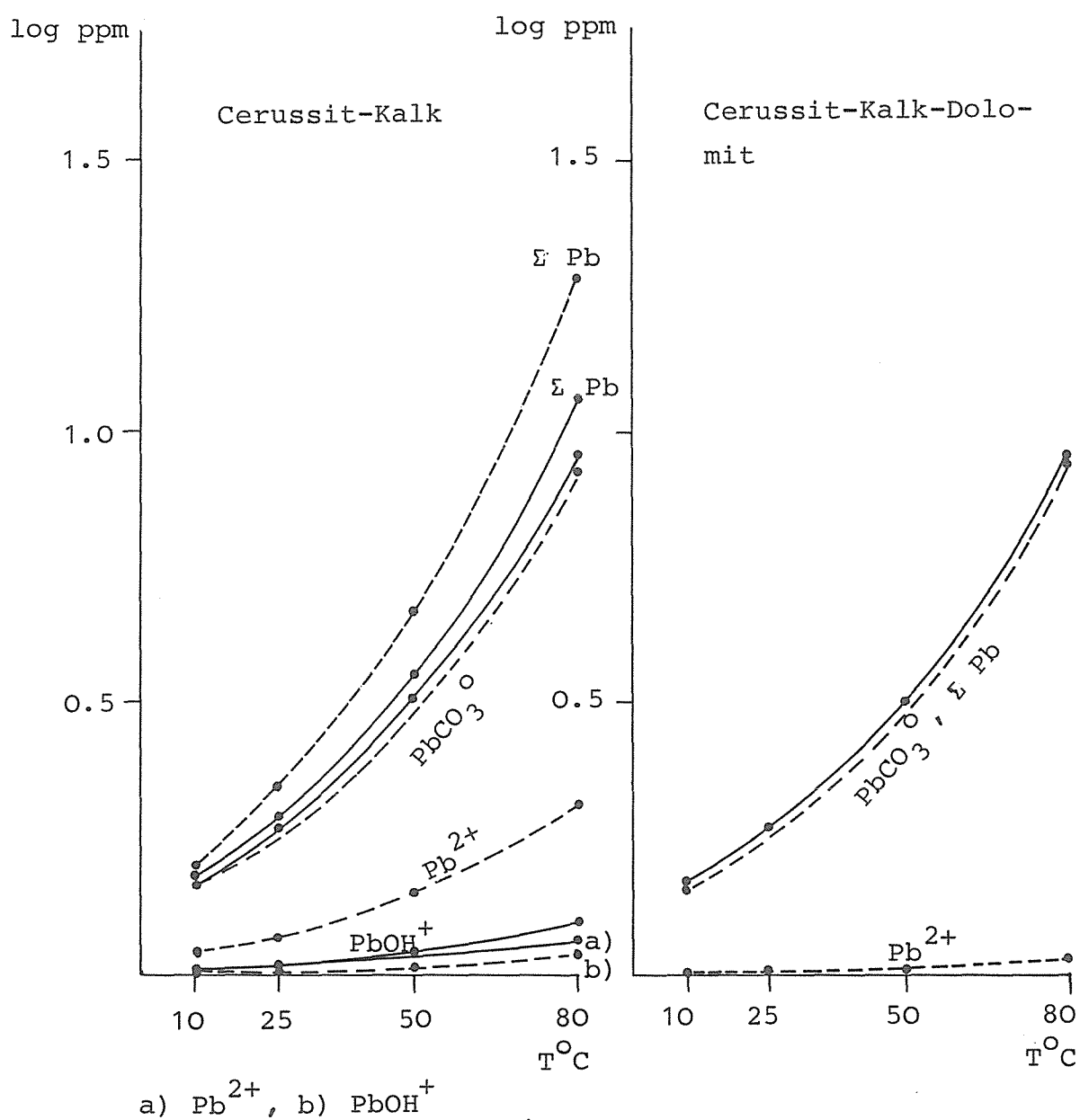
Bei den Berechnungen sind folgende Spezies, Reaktionen und Mineralphasen berücksichtigt:

	Reaktion	log K	Literatur
(47)	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$	17.87	PARKER et al. (1971)
(48)	$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$	-32.26	BAES & MESMER (1976)
(49)	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	-71.63	BAES & MESMER (1976)
(50)	$\text{Pb}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{PbHCO}_3^+$	12.13	ZIRINO & YAMAMOTO (1972)
(51)	$\text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCO}_3 \text{ aq.}$	30.3	HEM (1976)
(52)	$\text{PbCO}_3(\text{Cerussit}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-54.94	HEM (1976).

Die Löslichkeit von Pb ist durch das Aktivitätsprodukt von Cerussit bestimmt. Auf Grund der hohen Stabilität von Cerussit bleibt der gelöste Gesamtgehalt an Pb sehr niedrig. Er unterscheidet sich zwischen den einzelnen Karbonatsystemen (Kalk, bzw. Kalk-Dolomit) nur geringfügig. Im wesentlichen wird der Pb-Anteil durch die Temperatur über den  $\text{PbCO}_3^0$ -Komplex gesteuert. Auf Variationen des  $p\text{CO}_2$  zurückzuführende Löslichkeitsunterschiede sind vernachlässigbar (Abb. 30). Als maximale Gleichgewichtskonzentration werden in Gegenwart von Kalk bei 110°C ca. 2 ppm Pb berechnet. Da die Gleichgewichtskonzentrationen von Pb ausschließlich positiv mit der T korrelieren (Abb. 30), kann Pb zwar gemeinsam mit Zn bei erhöhten Temperaturen im karbonatischen Milieu mobilisiert und ausgefällt werden. Eine Umverteilung von Pb im niedrig-thermalen Bereich exogener Prozesse erfolgt im reinen Karbonatsystem jedoch nicht.

Abb. 30: Gleichgewichtskonzentration von  $\text{Pb}^{2+}$  im System Cerussit-Kalk bzw. Cerussit-Kalk-Dolomit in Abhängigkeit von T und  $p\text{CO}_2$  (Konzentrationen relativ, vgl. Abschn. 5.2)

----  $\log p\text{CO}_2 = -2 \text{ atm}$   
 —  $\log p\text{CO}_2 = -3.5 \text{ atm}$



#### 5.4.4 Vergleichende Diskussion zum Verhalten von Zn, Cd und Pb im reinen Karbonatsystem (ohne Beteiligung von Chlorid)

Die drei Elemente weisen im reinen Karbonatsystem unterschiedliches Verhalten bei Änderungen von Temperatur und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck auf.

Cd ist bei allen hier diskutierten Bedingungen als immobil zu betrachten. Überschlagsrechnungen lassen auch für deutlich höhere  $\text{pCO}_2$  und T keine wesentliche Mobilisierung erkennen. Pb zeigt bei erhöhten Temperaturen eine gewisse, jedoch geringe Mobilität. Bei niedrigen T ist es ebenfalls immobil.

Von Interesse ist das Verhalten von Zn. Zn-Karbonat weist die höchste Löslichkeit auf. Es reagiert im Verband mit Kalk und Dolomit sowohl auf wechselnden  $\text{pCO}_2$  als auch sich ändernde Temperaturen. Hierbei liegen keine einfachen Funktionen vor; vielmehr durchläuft die Gesamtkonzentration in der Lösung bei  $50^\circ\text{C}$ - $70^\circ\text{C}$  ein Minimum.

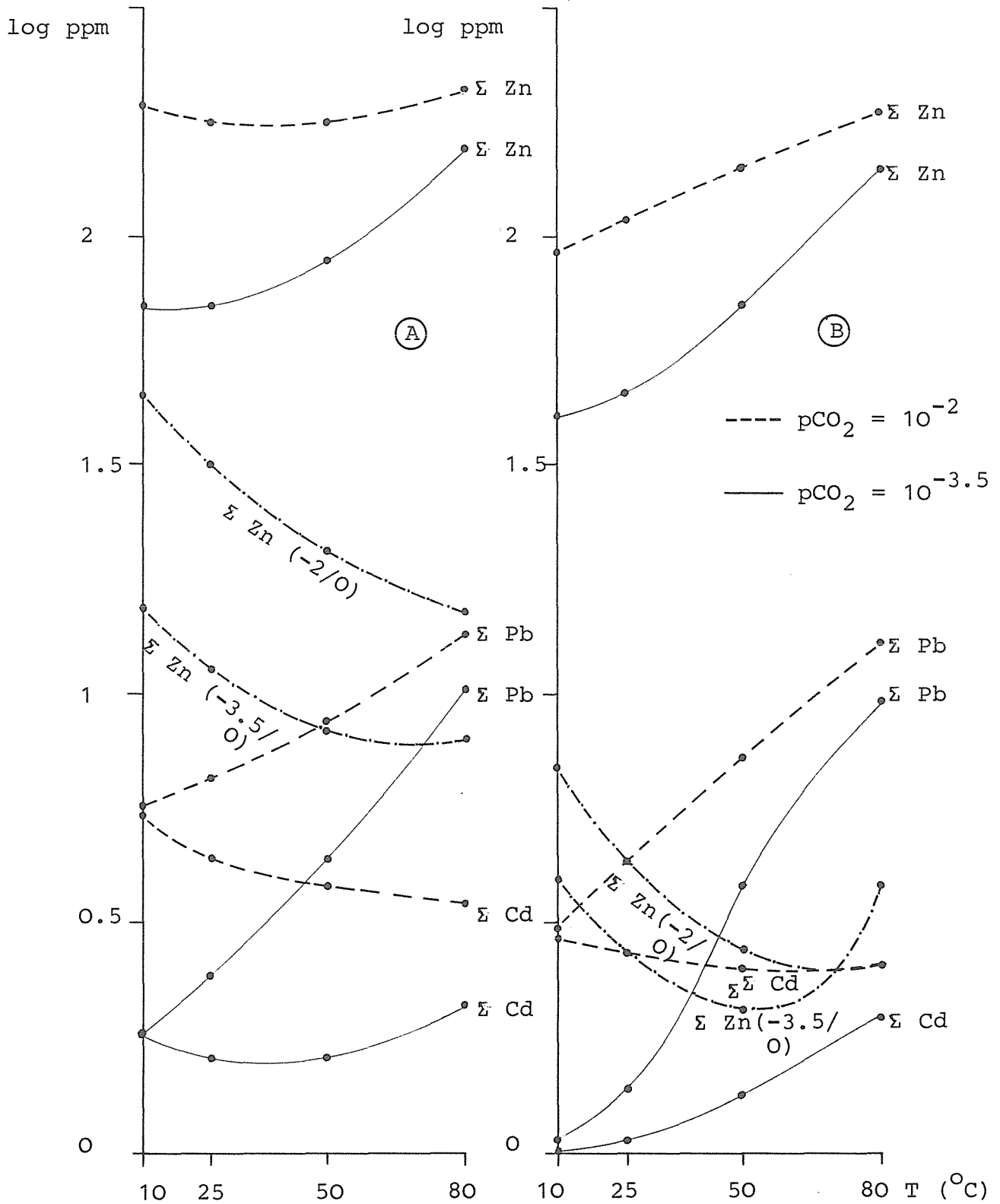
Für die Anlage eines Halos im reinen Karbonatsystem (sulfat- und chloridfrei) ergeben sich somit folgende Prognosen (Abb. 31):

- = Gemeinsam mobilisierbar sind nur Pb und Zn. Voraussetzungen für die gemeinsame Mobilisierung sind:
  - erhöhte Temperaturen, da sonst Pb stabil bleibt;
  - niedriger  $\text{pCO}_2$ , da sonst Zn relativ immobil.
- = Die Mobilität von Zn ist fast immer größer als diejenige von Pb.
- = Cd ist immobil.
- = Zn kann bei niedrigen T und erhöhtem  $\text{pCO}_2$  wieder mobilisiert werden (Halobildung), während Pb unter diesen Bedingungen stabil bleibt.

Unter dem Aspekt der Prospektionsgeochemie folgt hieraus (karbonatgebundene Lagerstätte):

- Korrelation Pb-Zn-Cd positiv: Zufuhr aus nicht karbonatischem Milieu; Ausfällung bei Eintritt in Kalk bzw. Dolomit; die Ausfällung ist nicht die Folge von pH-Änderungen (Abb. 31):

Abb.31: Gleichgewichtskonzentration von Pb, Zn und Cd im Karbonat-Chlorid-System in Abhängigkeit von der Temperatur; A: ohne Fremdkarbonat, B: mit Fremdkarbonat (Kalk, Dolomit)



(-3.5/0):  $\log p\text{CO}_2 = -3.5 \text{ atm} / \text{mNaCl} = 0$ ; ohne Angabe: 4m NaCl  
Konzentrationsangaben relativ, vgl. Abschn. 5.2

- Korrelation Pb-Zn positiv, zu Cd keine Beziehung: Umlagerung in karbonatischem Milieu bei erhöhten T; Ausfällung bei Abkühlung;
- erhöhte Zn-Gehalte, jedoch keine Korrelationen: Umlagerung bei niedrigen T und erhöhten CO<sub>2</sub>-Gehalten; distaler Bereich von evtl. Pb-Zn-(Cd-)Lagerstätten.

### 5.5 Vorbemerkungen zum Karbonat-Chlorid-System

Die Berücksichtigung von Chloridsalzzlasten ist bei der Diskussion von Mobilisierung, Transport und Fixierung der hier betrachteten Elemente insofern von besonderem Interesse, als

- Chloridkomplexe die Löslichkeit von Pb, Zn und Cd signifikant beeinflussen;
- eindeutige Indikationen für die Beteiligung hochsalinarer Lösungen an lagerstättenbildenden Prozessen vorliegen, wie z.B.:
  - Flüssigkeitseinschlüsse: Für die fluide Phase von Flüssigkeitseinschlüssen in Mineralen von MVT-Lagerstätten wurden Salzlasten mit ca. 3 m Äquivalent NaCl gemessen (ROEDDER, 1967, 1969);
  - Pseudomorphosen: Im Gebiet des Vasbecker Beckens verweisen Pseudomorphosen von Dolomit und Kalk nach Halit im Bereich von mineralisierten Störungen auf die Beteiligung von Salinarlösungen an den Stoffumlagerungen (Abb. 6, 7).

Wie Messungen an Flüssigkeitseinschlüssen belegen, kommt als Chlorid vor allem NaCl in Frage (HAYNES & KESLER, 1987; LOTTER-MOSER, 1989; ROEDDER, 1972; FYFE et al., 1978). Bei 25°C ist die Sättigung mit einer ca. 5.2 m NaCl erreicht. Im einzelnen entspricht dies ca. 11.9% Na<sup>+</sup> bzw. 18.8% Cl<sup>-</sup>. Mit höheren Temperaturen steigt die Löslichkeit von NaCl.

Während experimentelle Arbeiten zur Stabilität von Karbonatkomplexen eher spärlich und wenig gut gesichert sind (BILINSKI & SCHINDLER, 1982; BYRNE, 1981; SIPOS et al., 1977; HARRISON &



LAXEN, 1980; GAMSJÄGER et al., 1965; BILINSKI et al., 1976; SCHINDLER et al., 1968), liegen eine ganze Reihe von Untersuchungen zum Verhalten von Buntmetallen gegenüber Chloridlösungen vor. Aus der umfangreichen Literatur zur Chlorid-Komplexbildung seien einige unter geochemischem Aspekt durchgeführte Arbeiten genannt: BARETT & ANDERSON (1982), BOURCIER & BARNES (1987), FEDOROV et al. (1970), HELGESON et al. (1981), HENNING (1971), MELENT'YEV (1969), ROBIE et al. (1978), RUAYA (1986), SILLEN & LILJEQVIST (1944), SEWARD (1984).

Wie aus Abb. 32 hervorgeht, können die Assoziationskonstanten von Chloridkomplexen zu relativ hohen Metallkonzentrationen in den Lösungen führen. So ist z.B. im Falle von Zn der ganz überwiegende Anteil als Cl-Komplex in Lösung. Damit liegt bei Gegenwart höherer Chloridkonzentrationen praktisch kein zur Mineralausfällung verfügbares freies  $\text{Zn}^{2+}$  vor (Abb. 32).

Für die Beziehung der Chloridkomplexe zu den Karbonaten von Pb, Zn und Cd (EM' Karbonate) gelten zusätzlich zu den unter (8) bis (52) angeführten folgende Gleichungen:

$$(53) \log [\text{Me}^{2+}] = \log K_{\text{MeCO}_3} - \log [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$(54) \log [\text{MeCl}_1^+] = \log K_7 + \log [\text{Cl}^-] - \log [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$(55) \log [\text{MeCl}_2^0] = \log K_8 + 2 \log [\text{Cl}^-] - \log [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$(56) \log [\text{MeCl}_3^-] = \log K_9 + 3 \log [\text{Cl}^-] - \log [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$(57) \log [\text{MeCl}_4^{2-}] = \log K_{10} + 4 \log [\text{Cl}^-] - \log [\text{CO}_3^{2-}]$$

(Me = Pb, Zn, Cd).

Aus den Gleichgewichtskonstanten für die Metallkarbonate nach SMITH & MARTELL (1989) und HEM (1976) sowie den von SEWARD (1984) und BOURCIER & BARNES (1987) gegebenen Chlorid-Assoziationskonstanten berechnen sich bei 25°C für Gleichungen (53) bis (57) die log-K-Werte:

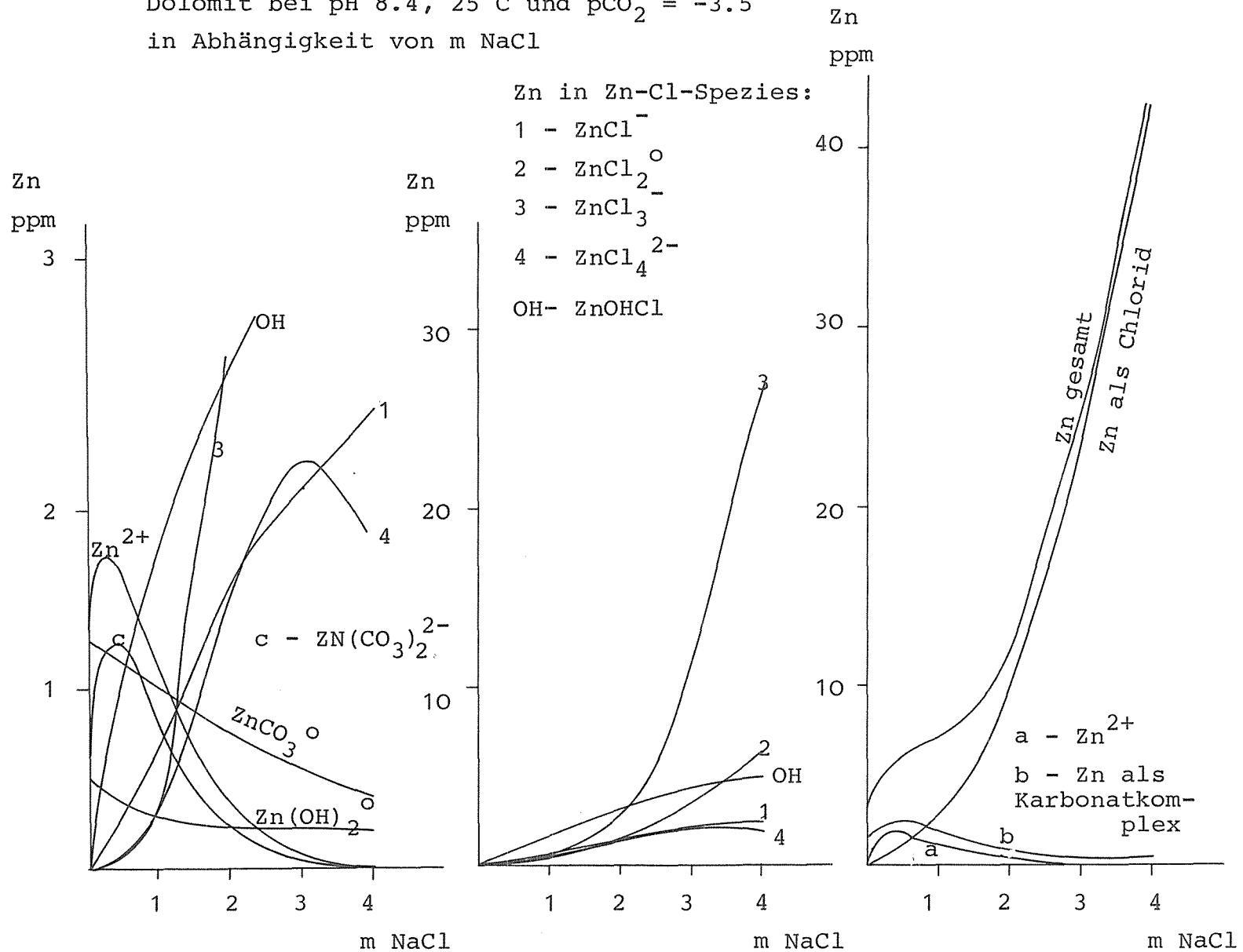
	Zn	Pb	Cd
$\log K_{\text{MeCO}_3}$	-10	-13.13	-13.74
$\log K_7$	-9.56	-11.72	-11.76
$\log K_8$	-9.39	-11.16	-11.14
$\log K_9$	-9.47	-11.47	-11.34
$\log K_{10}$	-9.8	-11.67	keine Daten (Komplex nicht nachgewiesen)

Neben den Gleichgewichtskonstanten sind für die nachfolgende Diskussion die Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma$ ) der einzelnen Lösungsspezies zu berücksichtigen. Sie sind in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration aufgelistet (in Gegenwart von Kalk):

m NaCl	0	1	2	3	4
$\gamma$					
$\text{Cl}^-$	-	.60	.56	.56	.57
$\text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	.85	.41	1.46	7.7	59.7
$\left. \begin{array}{l} \text{PbCl}^+, \text{PbCl}_3^- \\ \text{ZnCl}^+, \text{ZnCl}_3^- \\ \text{CdCl}^+, \text{CdCl}_3^- \end{array} \right\}$	-	.80	1.1	1.67	2.8
$\text{PbCl}_4^{2-}, \text{ZnCl}_4^{1-}$	-	.41	1.46	7.7	59.7

Das Auftreten des  $\text{CdCl}_4^{2-}$ -Komplexes ist bislang nicht nachgewiesen. Die von 1 abweichenden Aktivitätskoeffizienten auch ohne Chloridbeteiligung (zu  $\text{NaCl} = 0$ ) beruhen auf der Eigenlöslichkeit der Karbonate (hier überwiegend Kalk). Bei einer Salzlast  $> 1$  m NaCl nehmen die Aktivitätskoeffizienten für  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und die  $\text{Cl}_4$ -Spezies asymptotisch zu. Die Zunahme kompensiert jedoch nicht die rasche Konzentrationsabnahme dieser Spezies in der Lösung. Ursache der Abnahme ist die absolute Prädominanz der  $\text{Cl}_1^-$  bis  $\text{Cl}_3^-$ -Komplexe bei Erhöhung der Salzkonzentrationen (Abb. 32). Somit tragen die hohen Aktivitätskoeffizienten nur nachgeordnet zum Vorliegen z.B. der unkomplexierten Ionen und damit zur Ausfällung der EM-Karbonate bei.

Abb. 32: Gleichgewichtssystem Smithsonit-Kalk-Dolomit bei pH 8.4, 25°C und  $p\text{CO}_2 = -3.5$  in Abhängigkeit von m NaCl



Andererseits führt die hohe Prädominanz der Chloridkomplexe in Verbindung mit deren z.T. exponentioneller Zunahme des Aktivitätskoeffizienten zu einer verstärkten Löslichkeit von Pb, Zn und Cd. Hierbei besteht zwischen Salzlast und Löslichkeit kein linearer Zusammenhang. Vielmehr steigt die Löslichkeit mit der Ionenstärke der Lösung ebenfalls exponentionell an.

Aus den angegebenen Daten und Gleichungen (53) bis (57) können Erzmetallkonzentrationen und Aktivitäten im Gleichgewicht mit dem Karbonatsystem berechnet werden. Als die kontrollierende Größe ist nun neben der Temperatur und dem  $p\text{CO}_2$  vor allem die Chloridlast maßgebend. Ausgangspunkt für die nachfolgende Darstellung der Umlagerungsprozesse im Chlorid-EM'Karbonat-System ist zunächst die Annahme der Gegenwart einer hochsalinaren Lösung mit 4 m NaCl.

Zur Herkunft der Elemente Pb, Zn und Cd sei für den diskutierten Fall auf das Vorhandensein von Schwarzschiefern verwiesen, aus welchen die Laugung hoher Metallquanten mit salinaren Lösungen möglich ist (vgl. auch den experimentellen Teil). Das Angebot von Salinarlösungen kann aus den Evaporitserien des dargestellten Beispiels bezogen werden (vgl. geologischer Rahmen).

#### 5.6 Das Verhalten von Pb-, Zn- und Cd-Karbonat (ohne Kalk und Dolomit) in chloridischen Lösungen

Der Vergleich von Gleichgewichtskonzentrationen des chloridfreien EM'Karbonatsystems (Abb. 30) mit denjenigen des Systems Chlorid-EM'Karbonate zeigt für alle drei Kationen ein zunächst grundsätzlich unterschiedliches Löslichkeitsverhalten.

##### **Zink**

Die Löslichkeit von Zn nimmt bei Erhöhung der Chloridlast vor allem bei höheren Temperaturen und geringem  $p\text{CO}_2$  sehr stark zu. Bei 80°C befinden sich als gesamtes gelöstes Zn im Gleichgewicht mit Smithsonit (ppm; relativ, vgl. Abschn. 5.2; Abb. 31):

	$p\text{CO}_2 = 10^{-3} \text{ atm}$	$p\text{CO}_2 = 10^{-2} \text{ atm}$
0 m NaCl	8	15
4 m NaCl	155	209

Bei 10°C sind die Diskrepanzen der Löslichkeiten etwas reduziert:

	$p\text{CO}_2 = 10^{-3} \text{ atm}$	$p\text{CO}_2 = 10^{-2} \text{ atm}$
0 m NaCl	15	45
4 m NaCl	71	191

Außerdem ist für die Löslichkeit von Zn-Karbonat je nach Salzlast und  $p\text{CO}_2$  ein völlig unterschiedliches Temperaturverhalten festzustellen: während zwischen 80°C und 10°C bei Abwesenheit von Chlorid mit fallender T die Löslichkeit auf das Doppelte bis Dreifache zunimmt (Abb. 28), sinkt bei Gegenwart von Chlorid mit der Abkühlung von 80°C auf 10°C bei  $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  die Zn-Konzentration von 155 ppm auf 71 ppm (Abb. 31). Bei  $p\text{CO}_2 = 10^{-2} \text{ atm}$  geht Zn verstärkt in Lösung; die Löslichkeit bleibt jedoch in etwa T-unabhängig.

Die Berechnungen zeigen, daß die Gegenwart von Chlorid die Löslichkeit von Zn im EM'-Karbonatsystem signifikant erhöht und große Mengen in solchen Lösungen aufgenommen und transportiert werden können. Wie zu belegen sein wird, gilt dies in besonderem Maße auch bei Gegenwart von Fremdkarbonaten (Kalk, Dolomit). Die Gleichgewichtskonzentrationen von Zn differieren im reinen EM'-Karbonatsystem zwischen den Salzlasten 0 m NaCl und 4 m NaCl je nach  $p\text{CO}_2$  und T um den Faktor 4 bis 20.

#### Blei, Cadmium

Das Löslichkeitsverhalten von Pb ist generell einfacher strukturiert als dasjenige von Zn. Insgesamt ist mit steigender T ebenfalls eine Zunahme der Löslichkeit gegeben.

Folgende Gleichgewichtskonzentrationen treten für Pb bei 4 m NaCl auf (ppm, relativ; in Klammer: ohne NaCl):

	$\log p\text{CO}_2 = -2$	$\log p\text{CO}_2 = -3.5$
10°C	5.5 (0.2)	1.8 (0.2)
80°C	13 (1.3)	10 (1).

Somit nimmt die Löslichkeit von Pb um den Faktor 10-20 zu.

Besonders gravierend ist die Zunahme der Mobilität bei Cd. Während im chloridfreien Karbonatsystem die Gleichgewichtskonzentrationen von  $\text{Cd} \leq 10\text{ppb}$  liegen, berechnen sie sich in 4 m NaCl wie folgt (ppm):

	$\log p\text{CO}_2 = -2$	$\log p\text{CO}_2 = -3.5$
10°C	5.5	1.8
80°C	3.5	2.1

Diese Daten belegen, daß Cd erst bei Gegenwart von Fremdsalzen an lagerstättenbildenden Prozessen und Halobildungen teilnehmen kann. Die Löslichkeit nimmt in 4 m NaCl gegenüber chloridfreien Medien um mindestens den Faktor 200-500 zu.

Die Diskussion des reinen EM'-Karbonatsystems zeigt die überragende Bedeutung von Chloriden bei der Mobilisierung und dem Transport von Pb, Zn und Cd. Als Reihenfolge für die absolute Löslichkeit gilt:

$$\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}.$$

Hinsichtlich der Zunahme der Mobilisierbarkeit im Karbonat-NaCl-Milieu gegenüber dem reinen Karbonatmilieu ist die Reihung:

$$\text{Cd} \gg \text{Zn} \approx \text{Pb}.$$

## 5.7 Kontrollierende Parameter im Gleichgewichtssystem Kalk, Dolomit, Pb-, Zn- und Cd-Karbonat in chloridischer Lösung

(Vorbemerkung: Pb-, Zn-, Cd-Karbonat = EM'-Karbonat; alle ppm-Angaben relativ, vgl. Abschn. 5.2)

Die Gegenwart von Fremdsalzen neben Kalk und Dolomit beschreibt die eigentliche Situation der Umverteilung und karbonatischen Fixierung von Pb, Zn und Cd. Das System EM'-Karbonat-Kalk/Dolomit-Chlorid soll daher eingehender vorgestellt werden.

Die Gleichgewichtskonzentrationen von EM'-Karbonaten in Gegenwart von Kalk sind in Abb. 31 dargestellt. Der Anteil der einzelnen Lösungsspezies von Pb, Zn und Cd hängt ab von der Chloridkonzentration, dem  $p\text{CO}_2$  und der Temperatur. Da jede Spezies charakteristisch auf die Veränderung der Rahmenbedingungen reagiert, ist i.d.R. die Löslichkeit keine einfach linear abhängige Funktion der kontrollierenden Parameter. Dies soll nachfolgend für die einzelnen Elemente gezeigt werden.

### 5.7.1 Zinkkarbonat

#### a) Temperatureffekte

In Gegenwart von Fremdkarbonaten hat die Temperatur einen eminenten Einfluß auf die Metalllöslichkeit.

Während für Zn im reinen EM'-System bei 80°C die Differenz der Löslichkeit zwischen einer 0 m NaCl und 4 m NaCl beim Faktor 14 liegt, beträgt in Gegenwart von Kalk der Faktor ca. 70 (Abb. 31). Als wesentlicher Befund ist weiterhin festzuhalten, daß bei hohen T hinsichtlich der Löslichkeit der Metalle zwischen dem reinen EM'-Karbonatsystem ohne Gegenwart von Kalk und demjenigen mit Kalk kaum ein Unterschied besteht (Abb. 31). Dies soll durch folgende Angaben zu den Gleichgewichtskonzentrationen von Zn belegt werden ( $p\text{CO}_2 = 10^{-2}$  atm; ppm relativ, vgl. Abschn. 5.2):

	10°C	80°C
ohne Fremdkarbonat	191	209
mit Kalk, bzw. Dolomit	93	186

Bei 25°C werden bis zu 1 m Salzlasten (äquivalent zu 5-8% NaCl-Lösung) die Zn-Konzentrationen von den Karbonatkomplexen und dem (freien)  $Zn^{2+}$ -Ion dominiert (Abb. 32). Oberhalb 1 m Chlorid nimmt bei niedrigen T die Bedeutung der Zn-Chloridkomplexe und damit die Zn-Gesamtkonzentration exponentiell zu. Dieser Befund gilt praktisch für den gesamten Bereich von in der Natur auftretenden  $CO_2$ -Partialdrücken.

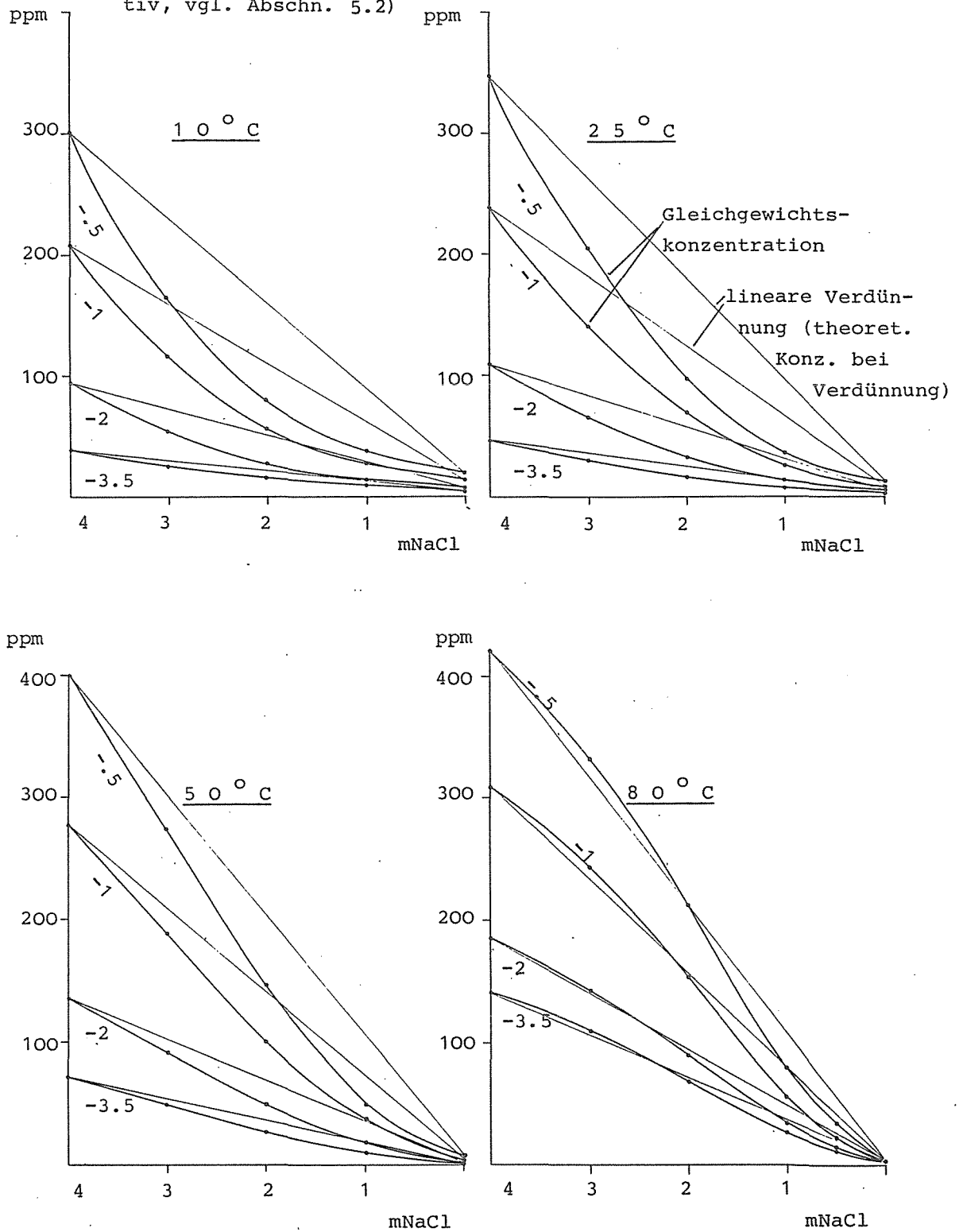
Bei höheren T nimmt jedoch die Löslichkeit von Zn mit Erhöhung der Chloridlast linear zu (Abb. 33, 80°C). Dieses Verhalten beruht auf der Abhängigkeit der Speziesanteile von der Temperatur. Bei hohen T spielen die nichtchloridischen Spezies anteilmäßig keine Rolle. Die Löslichkeit wird hier lediglich vom Chloridanteil beeinflusst, so daß ein linearer Zusammenhang zwischen Salzlast und gelöstem Zn entsteht (Abb. 33).

#### b) Geologische Konsequenzen des Temperatureffektes

Lagerstättengenetisch folgt für hohe T, daß beim Eintritt von EM'-Karbonat-gesättigten Chloridlösungen in einen Karbonatkomplex keine Ausfällung von Metallen erfolgt. Unter der Annahme der hydrothermal azendenten Zufuhr sind unter diesen Bedingungen keine Vererzungen an der Karbonatbasis zu erwarten. Der von KREBS et al. (1982) als Prospektionskriterium gegebene Hinweis einer Ausfällung mit dem ersten Auftreten von Karbonaten stellt somit lediglich einen Sonderfall dar, dessen Verifizierung an Hand der von ZACHMANN (1986) durchgeführten Untersuchungen nur bedingt zu bestätigen ist. In der Regel finden sich die Vererzungen und Halobildungen im Top der obersten Karbonatserie. Mit sinkenden T nimmt die Tendenz der Metalle zu, beim Übertritt in Karbonatkomplexe aus Chloridlösungen auszufallen (Abb. 34). So können bei niedrigthermalen Prozessen (10°C) aus Salinarlösungen, die mit dem  $pCO_2$  der Atmosphäre im Gleichgewicht stehen, beim Eintritt in Karbonate 30 ppm Zn ausfallen (80°C: 13 ppm;



Abb. 33: Gleichgewicht Kalk - Zinkkarbonat -  $\text{Zn}^{2+}$  bei verschiedenen  $\text{pCO}_2$ , T und mNaCl (Verdünnungsmodell; Konzentrationen relativ, vgl. Abschn. 5.2)

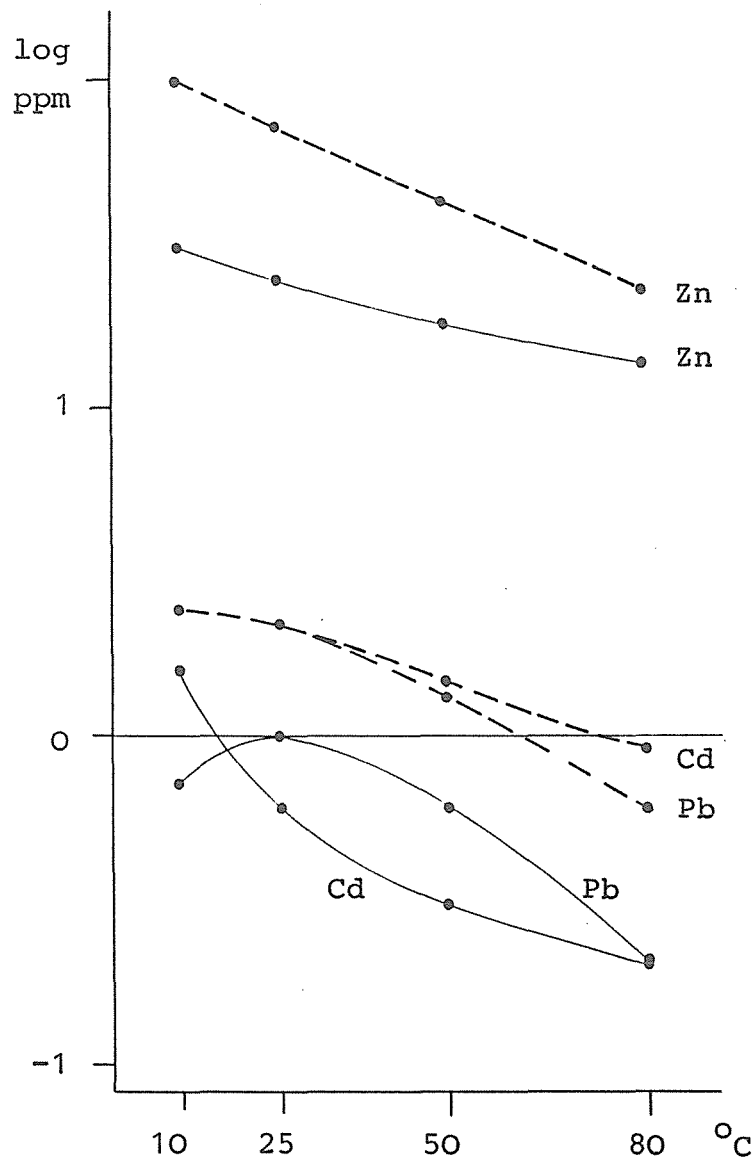


( $\log \text{pCO}_2$  : -0.5, -1, -2, -3.5)

Abb. 34: Ausfällungstendenz einer Pb-, Zn-, Cd-Karbonat-gesättigten NaCl-Lösung (4m) beim Übertritt in Karbonatkomplexe; dargestellt ist, in Abh. von der Temperatur, die Differenz (A-B) der Metallkonzentrationen von

A: mit ausschließlich mit Pb-, Zn-, Cd-Karbonat im Gleichgewicht stehende NaCl-Lösung

B: zusätzlich mit Kalk im Gleichgewicht stehende NaCl-Lösung



-----  $\log p\text{CO}_2 = -2 \text{ atm}$ , —  $\log p\text{CO}_2 = -3.5 \text{ atm}$

relativ). Bei einem  $\log p\text{CO}_2 = -2$  atm (Bodenluft) werden aus Lösungen mit zunächst ca. 200 ppm Zn beim Eintritt in Kalk 100 ppm fixiert.

Die durch Pb- und Cd-Karbonat festgelegten Quanten sind den Berechnungen entsprechend deutlich niedriger (Abb. 34).

c)  $p\text{CO}_2$ :

Neben der Chloridlast wird die Löslichkeit wesentlich vom  $p\text{CO}_2$  beeinflusst.

Die Zusammenhänge zwischen Zn-Konzentration, Chloridanteil und  $p\text{CO}_2$  bei  $T = 10^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$  sind in Abb. 35 dargestellt. Selbstverständlich ist, daß die Ausfällung von Zn in Folge von Druckentlastung beim Aufsteigen von Wässern ausgelöst werden kann. Dieser auch für die Kalktravertinbildung maßgebende Effekt ist jedoch zu bekannt, um weiter diskutiert zu werden.

d) Änderung der Salzlasten (bzw. Verdünnung)

Die mengenmäßig exponentielle Abhängigkeit einzelner Chloridspezies von der Salzkonzentration bei niedrigen T hat für die Zn-Umverteilung und die Ausfällung eine wesentliche Konsequenz:

In Karstkomplexe eintretende, schwermetallhaltige chloridische Wässer werden sich dort mit chloridarmen Karstwässern verdünnen, wobei eine jeweilige Equilibrierung mit dem Karbonat-Environment (Kalk-Dolomit) gegeben ist. Die Verdünnung hat die Übersättigung hinsichtlich der EM'-Karbonate zur Folge. Dementsprechend müssen unter diesen Verdünnungsbedingungen EM'-Karbonate ausfallen (Abb. 36).

Als Beispiel soll von einer 4 m NaCl-Lösung bei einem  $\log p\text{CO}_2$  von  $-3.5$  atm ausgegangen werden (Abb. 36). Im Gleichgewicht mit Kalk und  $\text{ZnCO}_3$  führt die Lösung bei  $25^\circ\text{C}$  ca. 42 ppm Zn. Die Verdünnung auf 2 m NaCl hat den theoretischen Gehalt von 21 ppm Zn zur Folge. Im Gleichgewicht mit den Karbonaten sind jedoch nur ca. 12 ppm Zn in gelöster Form möglich. Somit liegt eine Übersättigung von 9 ppm Zn vor.

Abb. 35: Abhängigkeit der Löslichkeit von Zn, Pb und Cd von  $p\text{CO}_2$ , T und m NaCl (Konzentrationsangaben 182 relativ, vgl. Abschn.5.2 )

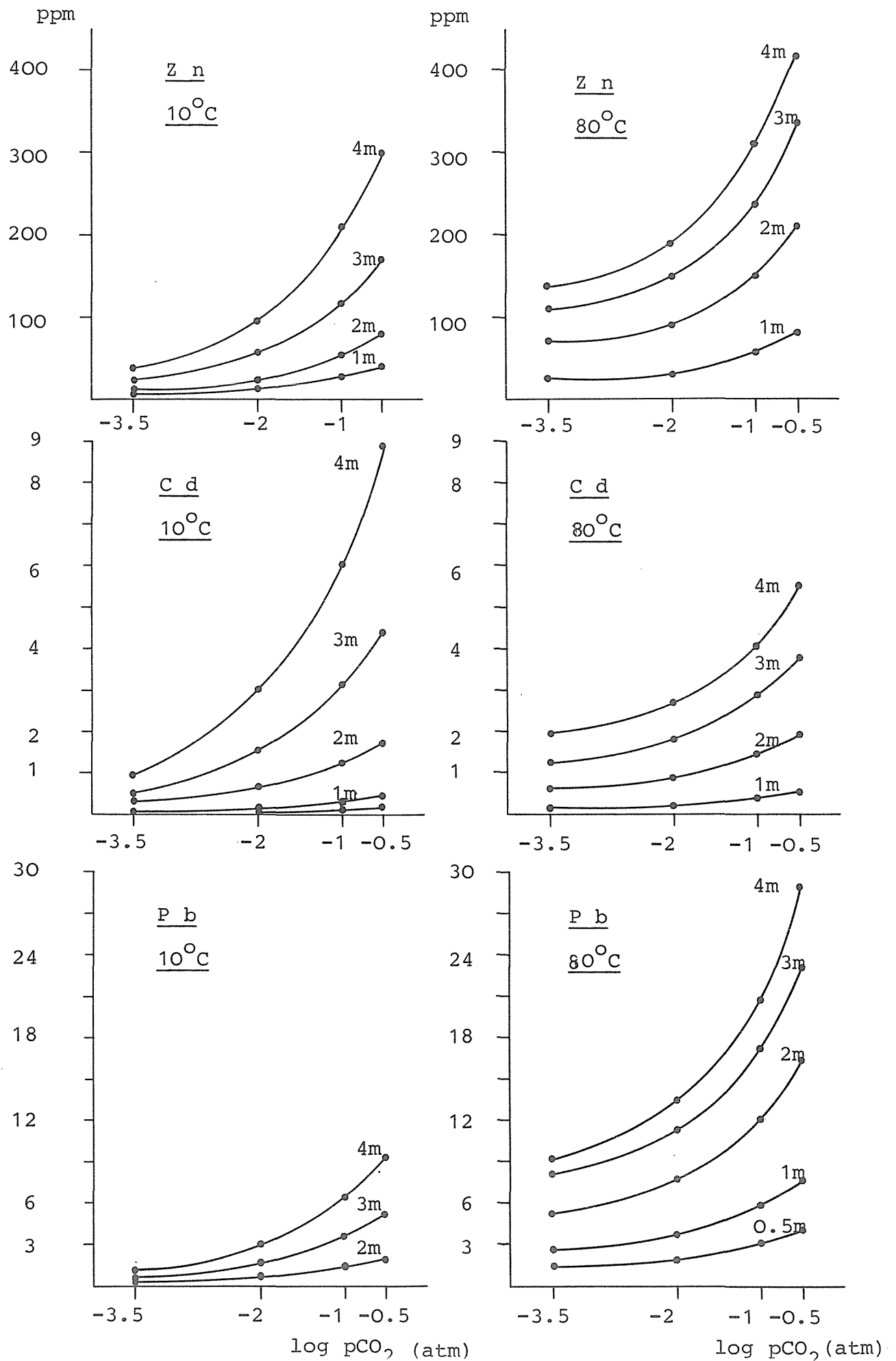
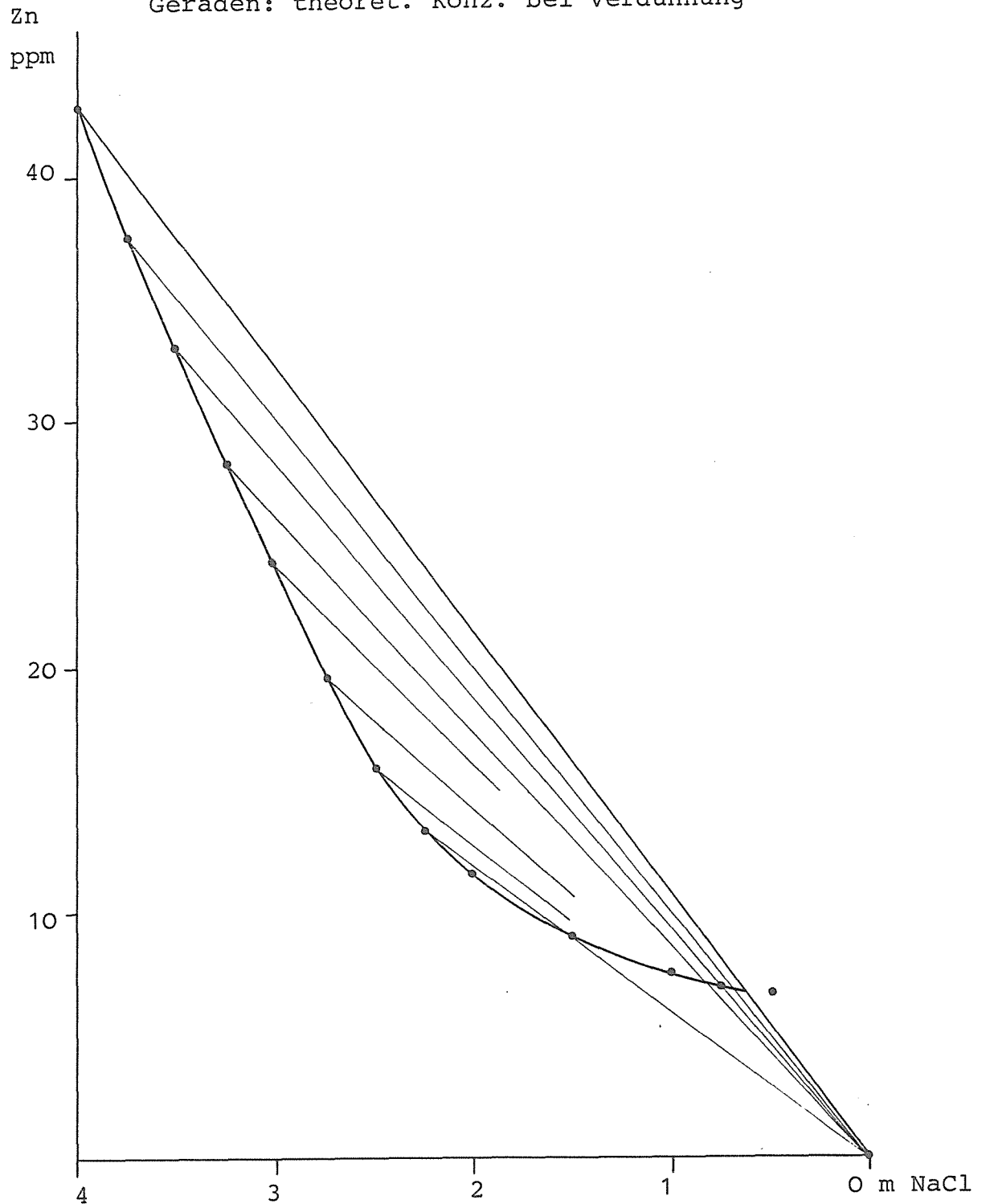


Abb. 36: Gleichgewichtskonzentration von Zn im System  
 Smithsonit-Kalk-Chlorid in Abhängigkeit von  
 $m \text{ NaCl}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$   
 (Konzentrationen relativ, vgl. Abschn. 5.2)  
 stark ausgezogene Kurve: Ggw.konzentration  
 Geraden: theoret. Konz. bei Verdünnung



Nach ANDERSON (1975) genügen zur Bildung von Lagerstätten Übersättigungen der Lösung von ca. 1 ppm. Mit höheren  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken nimmt bei tiefen Temperaturen auch der Übersättigungseffekt bei der Verdünnung zu (Abb. 33). So wird bei  $10^\circ \text{C}$  in einer Lösung, die mit  $\text{CO}_2$ -führenden Gasen in Kontakt stehen (1 atm Gesamtdruck), bei einem  $\text{CO}_2$ -Anteil von 10 % während der Verdünnung die Übersättigung von 60 ppm erreicht. Zn muß daher bei einer isobaren und isothermalen Verdünnung bei niedrigen Temperaturen allein durch Verdünnungseffekte bedingt ausfallen.

Ein solcher Ausfällungsmechanismus ist vorstellbar bei der Ausbildung einer über lange Zeiträume ortsfesten bzw. schwach pendelnden Verdünnungsfront.

Schließlich kann die Kombination einer Änderung sämtlicher Parameter die Ausfällung sehr großer Mengen an Zn-Karbonat zur Folge haben. Als Grundlage der quantitativen Beschreibung zur Änderung aller Parameter sollen die in Abb. 33 und Tabelle 54 gegebenen Daten dienen. Aus ihnen können die bei kombinierter Änderung von  $p\text{CO}_2$ ,  $T$  und Salzlast resultierenden Übersättigungen annäherungsweise abgeleitet werden. An Hand geologischer Beispiele sollen die Folgen der Änderung der einzelnen Parameter nachvollzogen werden. Hierbei wird von modellhaften geologischen Konstellationen, wie sie im Vasbecker Becken anzutreffen sind, ausgegangen.

### 5.7.2 Geologische Folgerungen-Zink

#### a) Dreischichtmodell

Ein Karstsystem, z.B. Zechsteinkarbonat, ist zwischen Evaporitserien im Liegenden (Zechstein) und abdeckende Schichten im Hangenden (Buntsandstein) eingelagert. Aufgrund des Kontaktes mit den Evaporiten sind die Karstwässer hochsalinar. Außerdem führen die Wässer durch Kontakt mit Zn-reichen Serien (z.B. Schwarzschiefer) lokal hohe Zn-Konzentrationen. Weiterhin seien die Lösungen im Gleichgewicht mit Karbonat (Kalkanteile in Evaporit und Schwarzschiefern). Aufgrund ihrer Tiefenlage oder

Tab. 54 (1 v. 2): Gleichgewicht Kalk, Pb-, Zn-, Cd-Karbonat; Gesamtkonzentration in Abhängigkeit von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{pCO}_2$  und T

Temp.: 10°C

Element log $\text{pCO}_2$	Pb				Zn				Cd			
	-0.5	-1	-2	-3.5	-0.5	-1	-2	-3.5	-0.5	-1	-2	-3.5
0	0.19	0.19	0.18	0.17	19.4	13.3	6.9	4.1	4.0E-3	3.0E-3	1.6E-3	9.0E-4
0.5	0.33	0.28	0.21	0.17	33	23.1	12.2	7.5	0.14	0.1	0.05	0.02
m NaCl 1	0.62	0.48	0.3	0.19	38	27	13.8	9.3	0.42	0.29	0.14	0.05
2	2.1	1.5	0.75	0.19	77	54	25.6	15	1.7	1.2	0.6	0.32
3	5	3.5	1.7	0.62	166	115	53	25.4	4.4	3.1	1.5	0.5
4	9.3	6.4	3.1	1.06	301	208	94	36.7	8.9	6.1	3	1

Temp.: 25°C

Element log $\text{pCO}_2$	Pb				Zn				Cd			
	-0.5	-1	-2	-3.5	-0.5	-1	-2	-3.5	-0.5	-1	-2	-3.5
0	0.3	0.28	0.27	0.27	12.1	8.4	4.5	2.8	3.8E-3	2.7E-3	1.5E-3	8.0E-4
0.5	0.57	0.47	0.34	0.28	25	17.8	9.2	5.5	0.14	0.1	0.05	0.02
m NaCl 1	1.1	0.83	0.5	0.31	36	26	12.7	7.5	0.41	0.28	0.14	0.05
2	3.5	2.5	1.26	0.5	96	66	30.1	15.6	1.7	1.2	0.57	0.21
3	7.7	5.2	2.6	0.87	205	142	65	29.3	4.4	3.0	1.5	0.56
4	12.8	8.9	4.4	1.4	346	239	109	46.1	8.2	5.7	2.8	1.07

Tab. 54 (Fortsetzung; 2 v. 2): Gleichgewicht Kalk, Pb-, Zn-, Cd-Karbonat;  
Gesamtkonzentration in Abhängigkeit von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{pCO}_2$  und T

Temp.: 50°C													
Element		Pb				ZN				Cd			
log $\text{pCO}_2$		-0.5	-1	-2	-3.5	-0.5	-1	-2	-3.5	-0.5	-1	-2	-3.5
m NaCl	0	0.55	0.54	0.52	0.51	7.2	4.9	2.7	2.1	3.6E-3	2.5E-3	1.4E-3	8.0E-4
	0.5	1.4	1.1	0.77	0.58	24	16.9	8.5	5.4	0.15	0.1	0.05	0.02
	1	2.7	2.0	1.2	0.76	47	33	16.2	9.7	0.46	0.32	0.16	0.07
	2	7.7	5.4	2.9	1.6	145	101	48.8	26.7	1.88	1.3	0.7	0.32
	3	13.7	9.5	5.1	2.7	274	191	93	50.2	4.2	2.9	1.6	0.8
	4	19	13.7	7.2	3.8	398	277	135	72.2	7.0	4.8	2.6	1.3

Temp.: 80°C													
Element		Pb				ZN				Cd			
log $\text{pCO}_2$		-0.5	-1	-2	-3.5	-0.5	-1	-2	-3.5	-0.5	-1	-2	-3.5
m NaCl	0	1.1	1.04	1.0	0.97	5.0	3.7	2.5	3.9	3.0E-3	2.8E-3	1.5E-3	8.0E-4
	0.5	4.1	3.2	2.1	1.5	33	23.7	12.8	11.7	0.18	0.12	0.07	0.04
	1	7.8	5.8	3.5	2.5	78	56	30.6	24.1	0.55	0.39	0.22	0.15
	2	16.4	12	7.5	5.4	215	155	89	67	1.9	1.4	0.86	0.6
	3	23	17	10.9	8.1	335	244	144	109	3.8	2.8	1.8	1.3
	4	28	20	13.2	9.8	422	308	185	140	5.5	4.0	2.7	2.0



einer gewissen Wärmeanomalie liege die Temperatur der Wässer bei 25° C. Der CO<sub>2</sub>-Partialdruck betrage 10<sup>-1</sup> atm bei 1 Atmosphäre Gesamtdruck.

In dieses System dringe auf Spalten deszendente meteorisches Wasser mit einer T von 10° C und einem pCO<sub>2</sub> von 10<sup>-3.5</sup> atm ein. Bei der Perkolation durch Mergelbänke bzw. beim Eintritt in das Karstsystem findet die Equilibrierung der deszendenten Wässer mit Kalk statt.

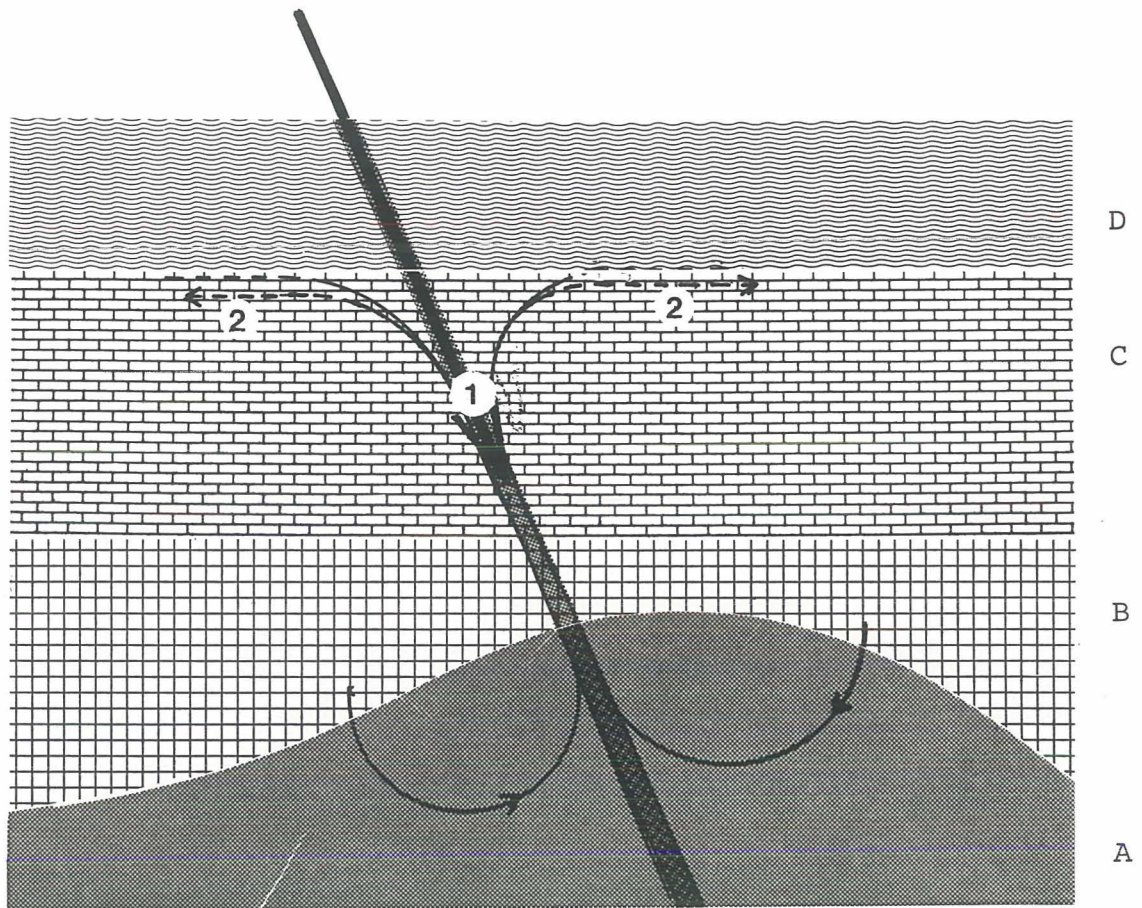
Wie aus Abb. 33 hervorgeht, liegt die Zn-Konzentration der Karstwässer zunächst bei 240 ppm Zn (diese und alle folgenden Konzentrationsangaben als relative Gehalte, vgl. Abschn. 5.2). Bei einer 1:1-Verdünnung käme der Zn-Gehalt der Lösung auf 120 ppm zu liegen. Der Gleichgewichtsgehalt beträgt bei einer 2 m Na Cl jedoch lediglich 66 ppm Zn. Zudem erfolgt eine Verringerung des pCO<sub>2</sub> auf ca. 10<sup>-1.3</sup> atm sowie die Abkühlung der Mischung auf 18° C. Die Gleichgewichtskonzentration von gelöstem Zn liegt unter diesen Bedingungen bei ca. 50 ppm (Abb. 22a und b). Somit müssen aus der Lösung 70 ppm Zn ausfallen.

Anzumerken ist, daß selbstverständlich Druckentlastung ebenfalls zur Zn-Übersättigung führt. Unter den gegebenen Bedingungen liegt der aus der Druckentlastung resultierende Wert bei nur 20 ppm. Der Haupt-Übersättigungseffekt beruht auf der Verdünnung.

Zu besonders hohen Anreicherungen führt die intermittierende Zufuhr von meteorischen Wässern (Abb. 37, Abb. 38). Hierbei findet ein Kreisprozeß in folgender Weise statt:

- Kluftgebundene deszendente Zufuhr meteorischer Wässer zu Zn-gesättigten salinaren Karstlösungen.
- Verdünnung der Zn-gesättigten Salinarlösungen im Bereich der Kluft; Verdünnung nimmt zur Tiefe ab.
- Ausfällung von Zn-Karbonat im Bereich der Kluft; besonders intensiv im Top, zur Tiefe abnehmend.
- Verdrängung der spezifisch leichteren Mischwässer durch salinare Tiefenwässer zum Top der Karstserie in laterale Bereiche. Auf Grund der dort stattfindenden Verdünnung mit

Abb. 37: Dreischichtfall - Ausfällungsschema von Zinkkarbonat



1: Intermittierende Zufuhr von meteorischen Wässern; Zn-Übersättigung längs Störung; Mineralisierung zur Teufe abnehmend;

2: Verdrängung der leichten meteorischen Wässer in laterale Bereiche am Top der Karbonatserie; Zn-Übersättigung nimmt distal zur Störung ab.

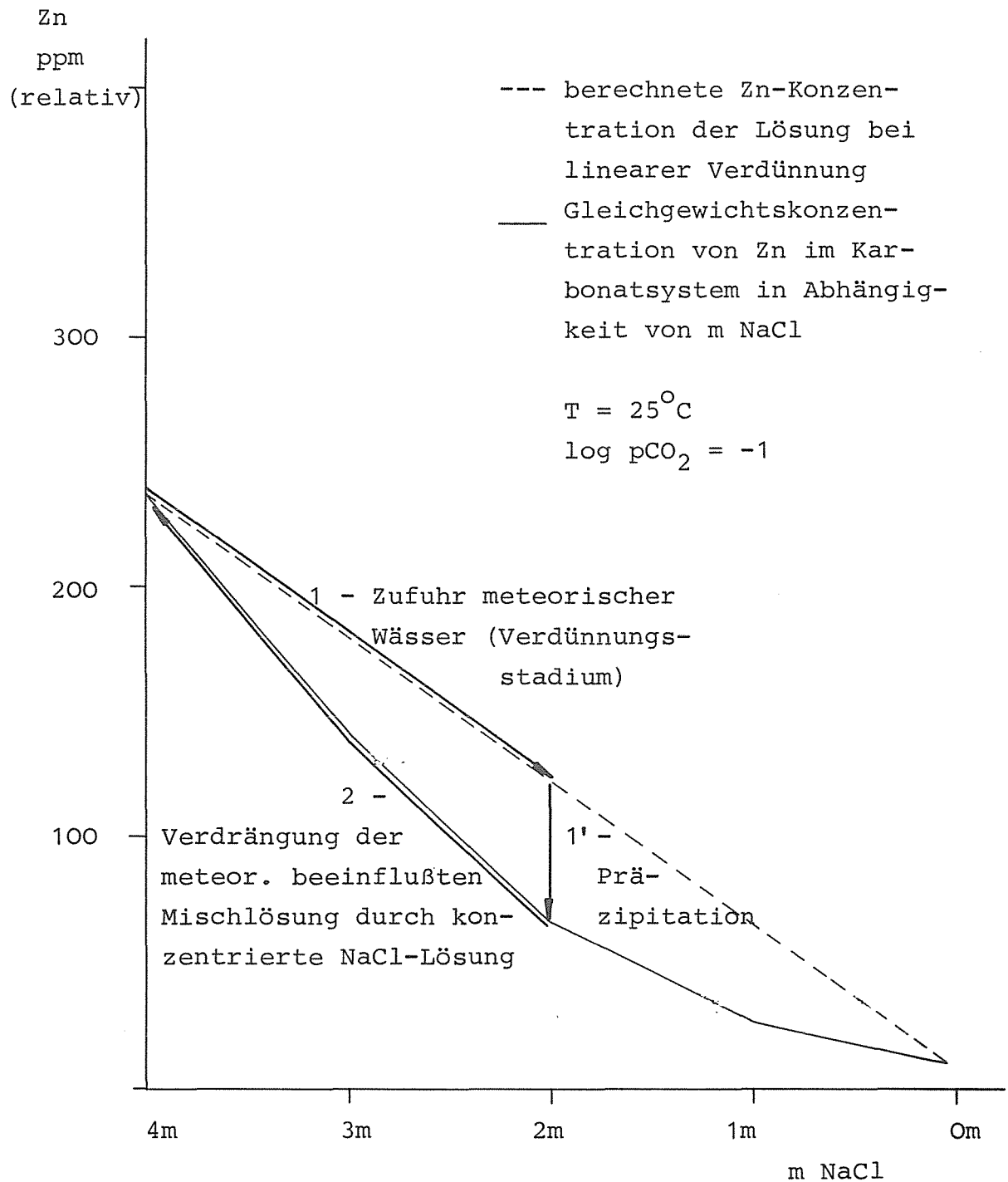
A: Basement mit Schwarzschiefern

B: Evaporitserie

C: Karstsystem

D: Deckhorizont, z.B. Buntsandstein

Abb. 38: Präzipitationsschema von  $\text{ZnCO}_3$  bei Verdünnung durch intermittierende Zufuhr von meteorischen Wässern



hochsalinaren Zn-gesättigten Lösungen stratiforme Ausfällung von Zn-Karbonat mit maximaler Präzipitationsrate in der Nähe der Kluft.

Auf diese Weise entsteht das Bild einer (störungsgebundenen) hydrothermalen Erzzufuhr mit stratiformer epigenetischer Verbreitung. Wie aus Abb. 33a hervorgeht, sind für den Prozeß jedoch keine erhöhten Temperaturen erforderlich. Charakteristisch für diesen Typ der Mineralisation ist deren Bindung an den Top der Karbonatserie. Die kluftgebundene Vererzung nimmt zur Teufe ab.

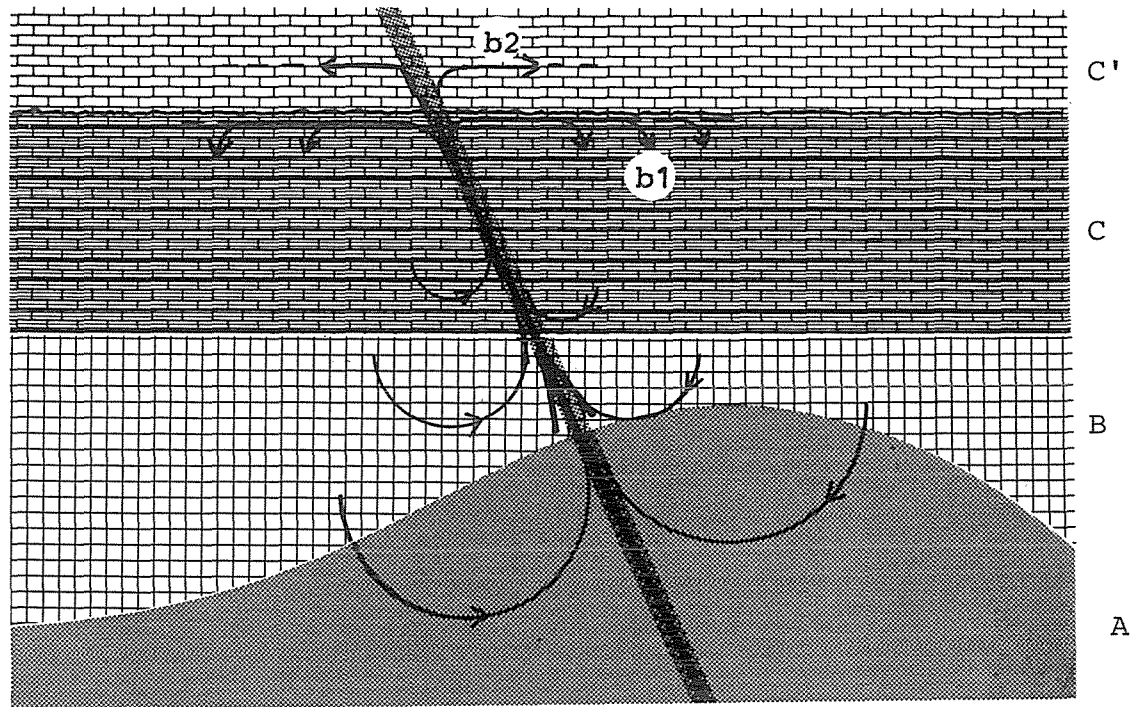
#### b) Zweischichtmodell

Ein nicht abgedecktes Karstsystem überlagert Schwarzschiefer und Evaporitserien. Die Kluftwässer des Karstsystems bestehen entweder völlig oder bis zu einem gewissen Niveau aus hochsalinaren Lösungen. Die Lösungen stehen im Gleichgewicht mit Zn-Karbonat.

##### b1) - Aszendente Zufuhr (Abb. 39):

Über ein durchgreifendes Spaltensystem wird punktuell eine Wärmeanomalie induziert, die längs des Systems das "upwelling" der salinaren, Zn-gesättigten Karstwässer verursacht. Als Beispiel hierfür sei die (mengenmäßig sehr beschränkte) Zufuhr einer Lösung aus tieferen Stockwerken mit 180° C angesetzt. Beim Aufstieg erfolgt die Durchmischung mit dem Karstwasser (ca. 20° C, Zn-gesättigt), verbunden mit dessen Erwärmung auf ca. 50° C (als Beispiel). Eine salinare Gleichgewichtslösung mit 20° C führt bei einem  $p\text{CO}_2$  von  $10^{-1}$  atm (1 atm Gesamtdruck) ca. 230 ppm Zn. In der Regel sind Hydrothermallösungen a priori ebenfalls salinar, so daß die Durchmischung lediglich zur Erwärmung führt (z.B. 50° C) und die Lösung somit Zn-untersättigt ist (Abb. 33a). In den Aufstiegsbereichen besteht somit die Tendenz der Zn-Laugung des Nebengesteins. Beim Aufdringen in die oberflächennahen Zonen findet Abkühlung statt, welche wieder zur Übersättigung an Zn führt. Die Abkühlung auf 10° C hat jedoch nur eine Übersättigung von ca. 20 ppm zur Folge (Abb. 33a). Findet gleichzeitig eine Reduzierung des  $p\text{CO}_2$  statt, z.B. auf

Abb. 39: Zweischiichtfall - Ausfällungsschema von  $\text{ZnCO}_3$



A: Basement mit Schwarzschiefereinlagerungen; Zufuhr von Wässern mit erhöhter Temperatur und Schwermetallen;

B: Evaporitserie; Zumischung von Salinarlösungen im Gleichgewicht mit Kalk bzw. Dolomit;

C: Karstsystem mit Salinarwässern im Gleichgewicht mit  $\text{Zn-Karbonat}$ ;

C': Karstsystem mit meteorischen Wässern.

Fall b1: Abkühlung an Oberfläche des Salinar-Karstwasserniveaus

Fall b2: Einmischung in meteorische Oberflächenwässer

$p\text{CO}_2 = 10^{-2}$  atm, so müssen aus der Lösung insgesamt 140 ppm Zn ausfallen.

Bei dem zugrundegelegten Modell wird keine quantitative Ausfällung des Übersättigungsbetrages erfolgen. Die abgekühlten Lösungen werden vielmehr auf Grund ihres erhöhten spezifischen Gewichtes nur kurz im Oberflächenbereich verweilen und sich mit einer lateralen Transportkomponente wieder in die Karstlösungen einsenken (Kreislauf, vgl. Abb. 39). Die zur quantitativen Präzipitation erforderliche Zeit steht somit nicht zur Verfügung. Die ständige Zufuhr mineralisierter Lösungen wird jedoch zur stratiformen Anreicherung von Zn-Karbonat führen.

#### b2) - Deszendente Zufuhr

Die für den Fall b1 angenommene Aufstiegslösung ( $T = 50^\circ \text{C}$ ,  $p\text{CO}_2 = 10^{-1}$  atm,  $\text{Zn} = 230$  ppm) mischt sich im oberen Karstbereich in meteorische Wässer ein ( $10^\circ \text{C}$ ), welche stockwerksartig die Salinarwässer überschichten. Bei einer Verdünnung auf 2 m Na Cl (1:1-Durchmischung) führt die Lösung nurmehr 115 ppm Zn. Die mit der Salinitäts- und Temperaturerniedrigung verbundene Übersättigung liegt bei ca. 45 ppm. Auf Grund der oberflächenbedingten Abkühlung mit  $p\text{CO}_2$ -Entlastung ( $10^\circ \text{C}$ ,  $p\text{CO}_2 = 10^{-2}$ ) beträgt die Gesamtübersättigung 90 ppm.

Auch in diesem Fall wird die intermittierende Zufuhr von erwärmten Salinarwässern zur besonders intensiven Anreicherung von Zn-Karbonat führen. Maßgebend hierfür ist wiederum der in Abb. 38 dargestellte Kreisprozeß:

- Aufstieg erwärmter Salinarwässer
- Aufdringen in die überlagernde, kühle Schicht niedriger Salinität (meteorische Wässer)
- Verdünnung, Abkühlung und Druckentlastung führt zur Ausfällung
- Nivellierung der primären Trennschicht Salinar-/Süßwasser
- erneutes Aufdringen von Salinarwässern.

Besonders effektiv sind diese Prozesse bei der Zufuhr über Spaltensysteme zu einem begrenzten offenen Bereich (Fokussierung), wie dies etwa bei dem fensterartigen Ausbiß eines Karbonathor-

stes durch sonst impermeable Sedimente der Fall ist (z.B. Silberkuhle bei Vasbeck). Die Spiegelschwankungen können hier den Bereich des gesamten Horstes erfassen und somit stratiform ausgeprägte Anomalien hervorrufen, die sekundäre Anreicherungen im Niveau alter Grundwasserstände vortäuschen.

### 5.7.3 Zink-Zusammenfassung

Bei hohen Temperaturen wird die Löslichkeit von Smithsonit nicht durch die Anwesenheit von Fremdkarbonat (Kalk) beeinflusst, da die Löslichkeit ausschließlich von der Chloridlast bestimmt wird. Aus Hydrothermallösungen wird daher kein Zinkkarbonat beim Eintritt in Kalkkomplexe ausfallen. Im unteren Temperaturbereich ist Smithsonit in Gegenwart von Kalk (Dolomit) deutlich geringer löslich als ohne Fremdkarbonate und kann daher im Grenzbereich fixiert werden.

Als wesentlich ist der nichtlineare Anstieg der Zn-Karbonatlöslichkeit mit zunehmender Salzlast hervorzuheben. Bei hohen T besteht jedoch ein linearer Zusammenhang (ca. 1. Grades) zwischen Zn und Salzkonzentration. Hieraus resultiert folgendes Verhalten:

- die Zunahme der Salzlast verursacht in jedem Fall die Auflösung von Zn;
- die Abnahme der Salinität (Verdünnung) hat je nach Temperatur verschiedene Folgen:
  - niedrige T: Zn-Übersättigung, Ausfällung von Zn-Karbonat;
  - hohe T: Verdünnung bewirkt keine Übersättigung bzw. Ausfällung.

Selbstverständlich bewirken T-Abnahme und Entlastung von  $p\text{CO}_2$  ebenfalls eine Ausfällung. In Kombination mit der Verdünnung bewirken diese beiden Effekte die Entstehung von Mineralisationen im Top von Karbonatkomplexen.

Die beschriebenen Prozesse werden nachfolgend vereinfacht tabellarisch zusammengefaßt. Hierbei bedeuten:

↑ - Auflösung, ↓ - Ausfällung, 0 - kein Einfluß, v - intermediäres Lösungsminimum

a) Verhalten bei T-Abnahme (80° - 10° C)

log pCO <sub>2</sub> (atm) m NaCl	-0.5	-1	-2	-3.5
0	↑	↑	↑	↑
1	v	v	v	↓
2,3,4	↓	↓	↓	↓

b) Abnahme von NaCl (Verdünnung)

Anmerkung: Verglichen wird die theoretische Konzentration mit der Sättigungskonzentration nach der Verdünnung. Liegt die theoretische Konzentration höher als die Sättigungskonzentration, so erfolgt Ausfällung (vgl. Abb. 36). Der Einfluß von pCO<sub>2</sub> ist gegenüber dem der Temperatur und Salzlast nachrangig.

T° C m NaCl	10	25	50	80
4-2	↓	↓	↓	0
2-1	0	↓	↓	↓
1-0.5	↑	↑	0	0

(4-2: Verdünnung von 4 m auf 2 m NaCl)

c) Abnahme von pCO<sub>2</sub> hat in jedem Fall Ausfällung zur Folge.

#### 5.7.4 Cadmiumkarbonat

Cd-Karbonat ist in jedem Fall, unabhängig von der Temperatur, bei Gegenwart von Kalk geringer löslich als im reinen EM'-Karbonat-System. Allerdings gleichen sich die Löslichkeiten bei hohen T sehr stark an. Somit wird hydrothermal transportiertes Cd kaum beim Eintritt in Karbonatkomplexe ausfallen. Es verhält sich



also ähnlich wie Zn.

Die gesamte Löslichkeit von Cd wird praktisch über Chloridspezies kontrolliert, von welchen nur  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdCl}_2^0$  und  $\text{CdCl}_3^-$  maßgebend sind (Abb. 40). Die Gesamtkonzentration der Lösungen im Gleichgewicht mit Cd-Karbonat ist eine einfache Funktion (2. Grades) des Chloridanteiles (Abb. 41).

Darüber hinaus ist jedoch auch ein gewisser Einfluß der T und, sehr deutlich bei geringen T, des  $p\text{CO}_2$  festzustellen (Abb. 41). Im Gegensatz zu Zn nimmt jedoch die Löslichkeit von Cd bei sonst gleichen weiteren Randbedingungen (Salzlast,  $p\text{CO}_2$ ) mit zunehmender Temperatur generell ab. Cd-Karbonat wird also nicht bei abnehmender T ausfallen.

Hinsichtlich der Übersättigung bei fallendem  $p\text{CO}_2$  und der Verdünnung verhält sich Cd ähnlich wie Zn (Abb. 35). Somit führt die Verdünnung besonders bei niedrigen T mit hohem  $p\text{CO}_2$  zur Übersättigung hinsichtlich Cd-Karbonat.

#### Geologische Folgerungen

Die für Zn durchdiskutierten Situationen im Falle unterschiedlicher geologischer Konstellationen sollen nachfolgend für Cd dargestellt werden. Hierbei wird die Variation aller Rahmenparameter angenommen (T,  $p\text{CO}_2$ , m NaCl).

##### a) Dreischichtmodell

Ausgangsbedingungen: - T = 25 °C,  $p\text{CO}_2 = 10^{-1}$  atm, NaCl = 4 m;  
- Sättigung hinsichtlich Kalk und Otavit,  
somit Cd-Konzentration ca. 6 ppm.

Prozeß: deszendentes Eindringen Kalk-gesättigter Wässer mit T = 10 °C und  $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  atm.

Resultierende Lösung bei Verdünnung 1:1:

T = 18 °C,  $p\text{CO}_2 = 10^{-1.3}$ , theoretischer Cd-Gehalt ca. 3 ppm.

Da mit der Verdünnung eine Abkühlung und Erniedrigung des  $p\text{CO}_2$  gegeben ist, liegt die Gleichgewichtskonzentration bei ca. 1

Abb. 40: Löslichkeit von Cd bei Gegenwart von  
Kalk und Otavit in Abhängigkeit von  
m NaCl  
 $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$

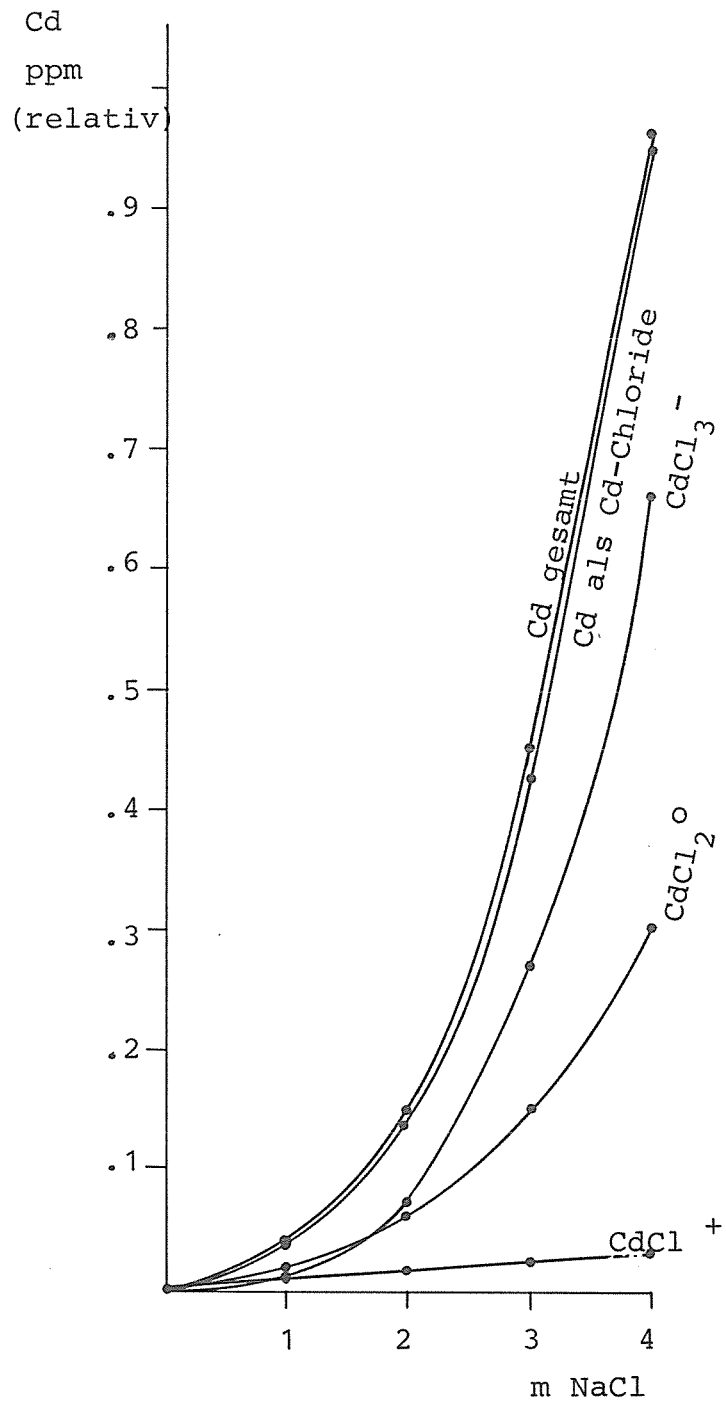
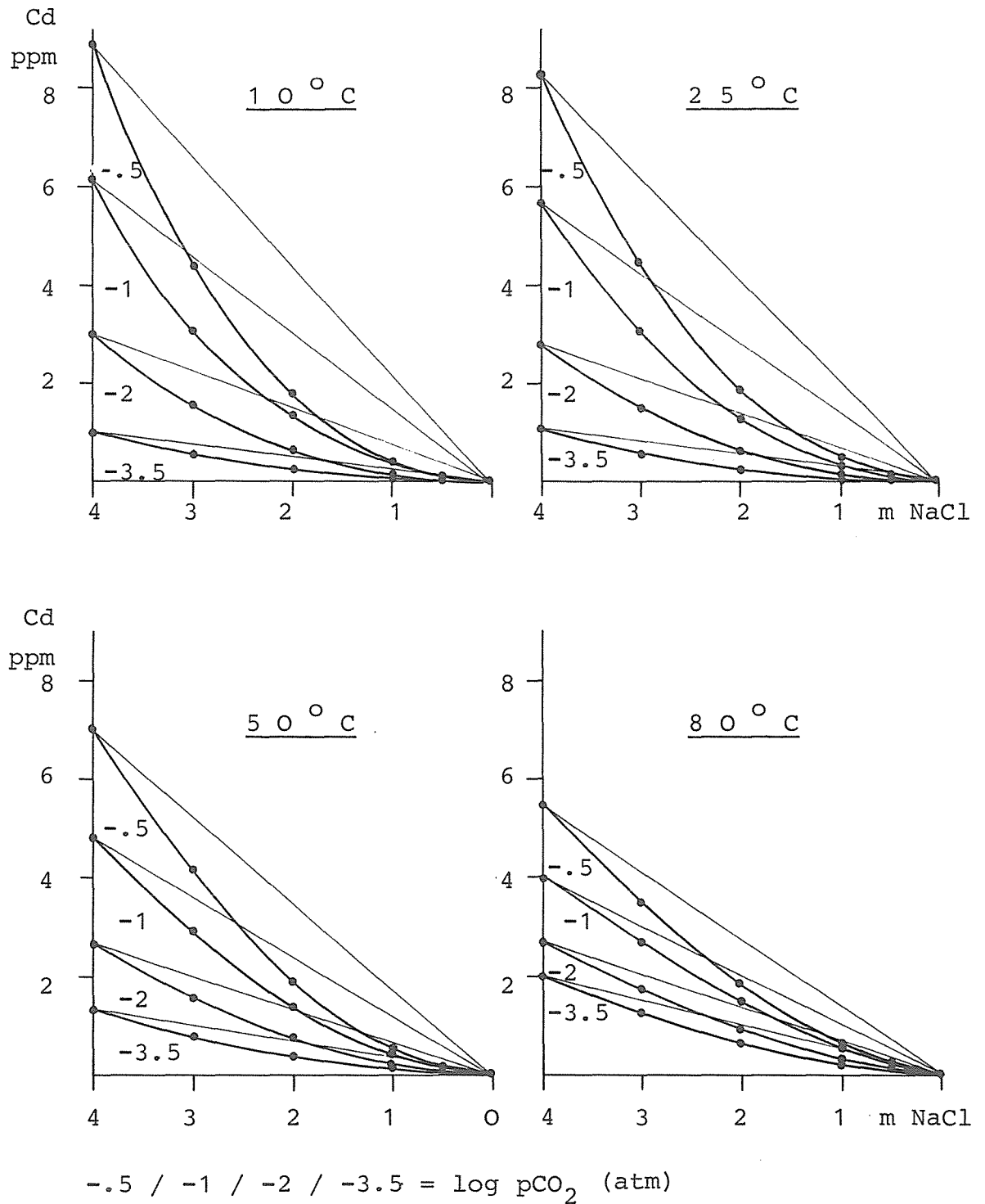


Abb. 41: Gleichgewichtssystem Cd - Cd-Karbonat - Kalk  
bei verschiedenen  $p\text{CO}_2$ , T und m NaCl; Ver-  
dünnungsmodell, ausgehend von der Sättigung  
bei 4 m NaCl (Konz. relativ, vgl. Abschn.5.2);  
Kurven: Gleichgewichtskonzentrationen bei Ver-  
dünnung  
Geraden: theoretische Konzentrationen bei Verdünnung



ppm. Die Übersättigung beträgt somit 2 ppm.

Analog zu dem bei Zn beschriebenen Prozeß ist die Cd-Anreicherung bei intermittierender Zufuhr deszendenter Wässer besonders intensiv. Der in Abb. 38 dargestellte Kreisprozeß mit jeweiliger Anreicherung des Präzipitates nach Durchlauf eines Zyklus ist hier ebenso gültig wie bei Zn.

#### b) Zweischichtmodell

##### b1) Aszendente Zufuhr

Gegebene Bedingungen: Erwärmung von Gleichgewichtswässern mit  $T = 20\text{ °C}$  auf  $50\text{ °C}$ ,  $\text{NaCl} = 4\text{ m}$ ,  $p\text{CO}_2 = 10^{-1}\text{ atm}$ ; aszendente Wässer steigen entlang Spaltensystemen auf.

Prozeß: Oberflächennahe Abkühlung auf  $10\text{ °C}$ ; Reduzierung des  $p\text{CO}_2$  auf  $10^{-2}\text{ atm}$ .

Der Gleichgewichts-Cd-Gehalt der Ausgangslösung liegt bei 6 ppm. Da bei  $50\text{ °C}$  nurmehr ca. 5 ppm gelöst sein können, besteht im Aufstiegsbereich Übersättigungstendenz. Im oberflächennahen Bereich ( $10\text{ °C}$ ,  $p\text{CO}_2 = 10^{-2}\text{ atm}$ ) liegt die Sättigung bei 3 ppm. Die Übersättigung beträgt somit ca. 2 ppm.

Da die abgekühlten Wässer durch neu aufsteigende Lösungen im Oberflächenbereich lateral abgedrängt werden und sich deszendend wieder in die Karstwässer einmischen, entsteht ein Kreislaufsystem. Im oberen Bereich findet eine stratiforme Präzipitation von Cd statt (analog zu Zn).

##### b2) Deszendente Zufuhr

Gegebene Bedingungen: Aufstieg von Salinarwässern längs Spaltensystemen;  $T = 50\text{ °C}$ ,  $p\text{CO}_2 = 10^{-1.3}\text{ atm}$ ,  $\text{NaCl} = 4\text{ m}$ ; Gleichgewichtsgehalt an  $\text{Cd} = 5\text{ ppm}$ .

Prozeß: Einmischung in überlagernde Schicht meteorisch bestimmter Kluftwässer mit  $T = 10\text{ °C}$ ,  $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}\text{ atm}$ ,  $\text{NaCl}$  ca. 0 m.

Bei einer Durchmischung im Verhältnis 1:1 liegt die Temperatur bei 30 °C. Die Druckentlastung resultiert in einem  $p\text{CO}_2 = 10^{-2}$  atm. Auf Grund der Verdünnung entsteht eine Lösung mit  $\text{NaCl} = 2$  m sowie 2.5 ppm Cd. Der Gleichgewichtsgehalt an Cd liegt jedoch nur bei 0.6 ppm. Somit resultiert auch für diesen Fall eine Übersättigung von 2 ppm. Analog zur Zn-Anreicherung wird durch intermittierende Zufuhr von Cd-gesättigten Lösungen ein Kreisprozeß mit jeweiliger Cd-Präzipitation ausgelöst. Die Anreicherung von Cd-Karbonat ist stratiform und folgt dem Trennhorizont von Salzlösung gegen meteorische Wässer.

#### Zusammenfassung Cd

Die Löslichkeit von Cd wird nahezu in gleicher Weise wie diejenige des Zn in Gegenwart von Fremdkarbonaten von den Parametern T,  $p\text{CO}_2$  und der Salzlast kontrolliert.

Die Erhöhung der Chloridlast und des  $p\text{CO}_2$  verursacht in jedem Fall die vermehrte Löslichkeit von Cd-Karbonat. Bei Verdünnung im Karbonatsystem resultiert auch bei hohen Temperaturen eine Cd-Karbonatübersättigung, deren Betrag allerdings mit steigender T abnimmt. Ebenso verursacht die Reduzierung des  $p\text{CO}_2$  eine Übersättigung hinsichtlich Otavit. Diese Befunde machen verständlich, daß Cd ebenso wie Zn im Top von Karbonatkomplexen fixiert wird.

Auffällig ist die Übersättigungstendenz bzw. Abnahme der Löslichkeit von Otavit bei steigenden Temperaturen und  $\log p\text{CO}_2 > -2$ . Dies hat zur Folge, daß bei Abkühlung Cd-Lösungen zur Untersättigung tendieren. Bei niedrigem  $p\text{CO}_2$  nimmt die Löslichkeit von Otavit mit steigenden T jedoch zu.

Eine vereinfachte schematische Zusammenfassung des Verhaltens von Cd bei sich ändernden Bedingungen ist nachfolgend gegeben (↓-Ausfällung, ↑-Auflösung, 0-kein Einfluß):

a) T-Abnahme (80 °C-10 °C)

log pCO <sub>2</sub> (atm) m NaCl	-0.5	-1	-2	-3.5
0	0	0	0	0
1-2	↓	↓	↓	↓
3	↑	↑	↓	↓
4	↑	↑	↑	↑

Anmerkung: deutliche Effekte erst bei m NaCl 3 und 4

b) Verdünnung: in jedem Fall Ausfällung.

c) Abnahme pCO<sub>2</sub>: Ausfällung.

#### 5.7.5 Bleikarbonat

Die Löslichkeit von Cerussit ist bei hohen T (80 °C) in Gegenwart von Kalk/Dolomit ähnlich wie beim Fehlen von Fremdkarbonat. Bei niedriger T (10 °C) ist jedoch die Löslichkeit bei Assoziation mit Fremdkarbonat geringer, wobei das Ausmaß des Unterschiedes vom pCO<sub>2</sub> kontrolliert wird. Je nach pCO<sub>2</sub> werden daher aus einer kalkfreien Lösung beim Eintritt in Kalkgestein ca. 1-3 ppm PbCO<sub>3</sub> ausfallen (Abb. 31).

An der Bleilöslichkeit sind, analog zu Zn, sowohl Karbonat- als auch Chloridkomplexe beteiligt. Bei geringen T dominieren bis zu 2 m NaCl die Karbonatkomplexe (Abb. 42). Der Anteil der Pb-Chloridspezies nimmt mit zunehmenden Chloridkonzentrationen exponentiell zu. Mit steigenden Temperaturen wird der Zusammenhang zwischen Salzlast und Löslichkeit zunehmend linear.

Auffällig bei Pb ist die erhebliche T-Abhängigkeit der Löslichkeit in Gegenwart von Fremdkarbonat (Abb. 43). Während bei Cd i.d.R. mit steigenden T eine Abnahme festzustellen ist und bei Zn eine Zunahme um maximal den Faktor 3, erreicht die Erhöhung der Pb-Löslichkeit den Faktor 9 (10 °C - 80 °C). Pb reagiert

Abb. 42: Löslichkeit und Spezifizierung von Pb in Gegenwart von Kalk und Cerussit in Abhängigkeit von der Salzlast ( $25^{\circ}\text{C}$ ,  $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$ )  
(Konzentrationen relativ, vgl. Abschn. 5.2)

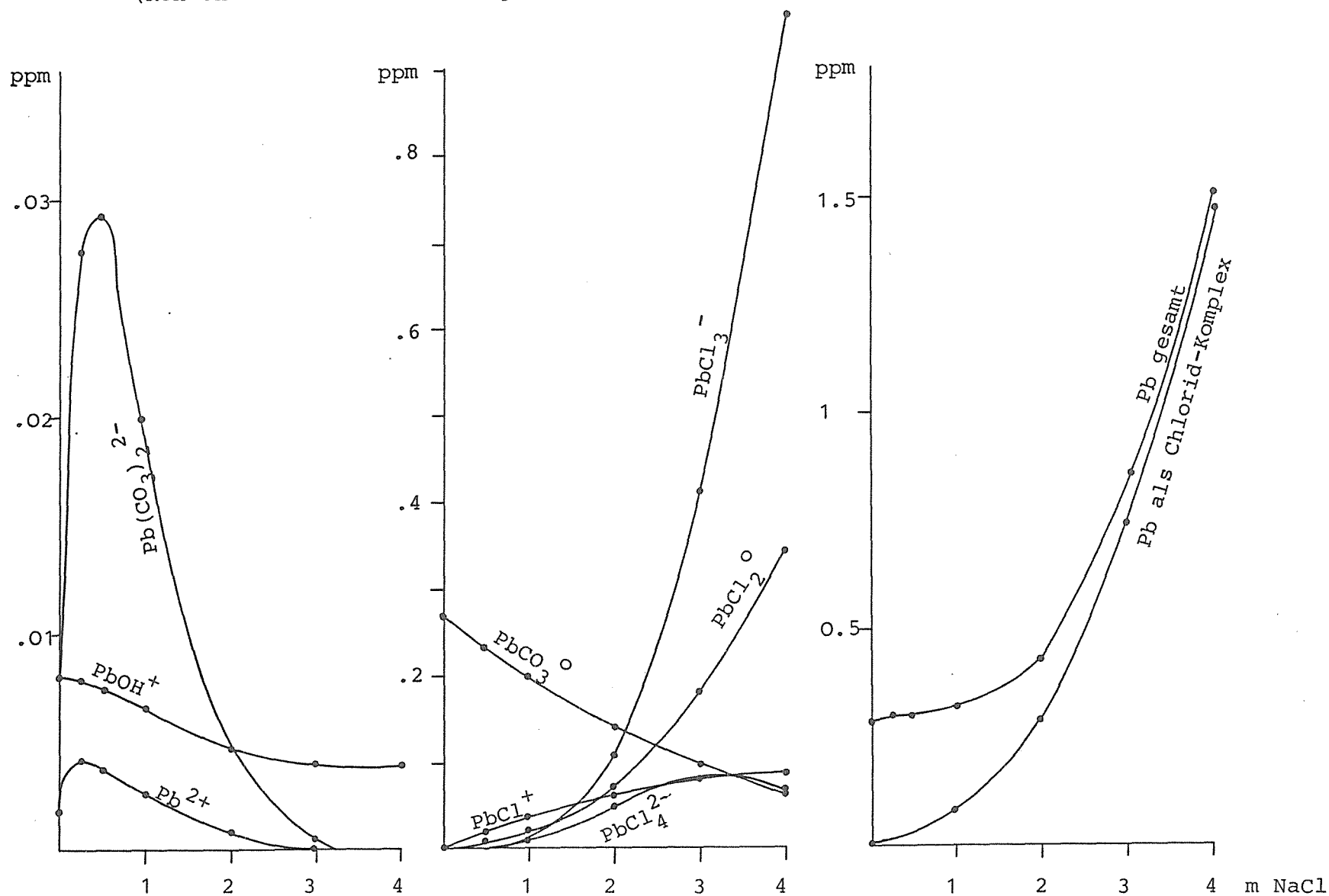
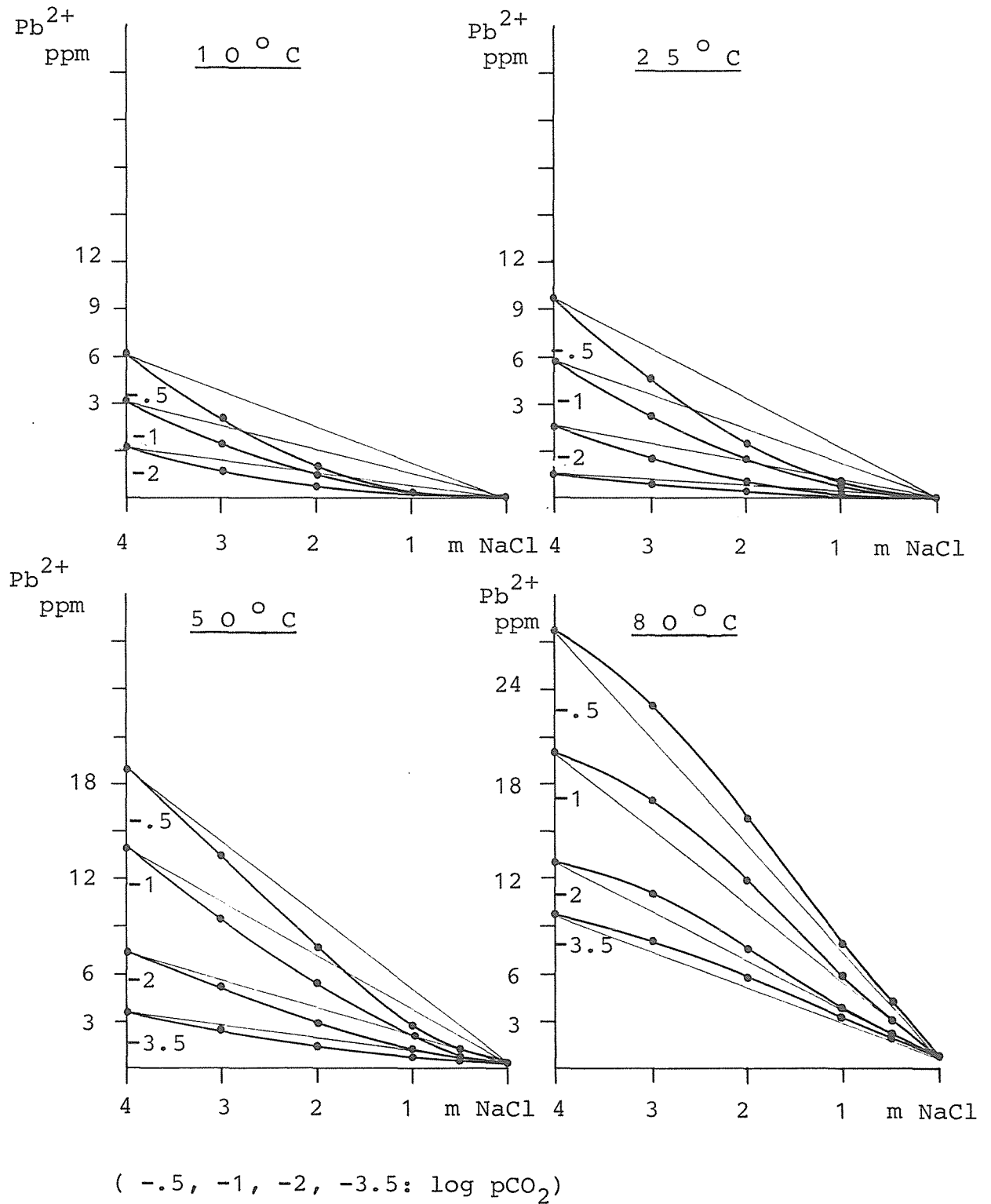


Abb. 43: Gleichgewicht Cerussit -  $\text{Pb}^{2+}$  in Gegenwart von Kalk bei verschiedenen  $\text{pCO}_2$ , T und  $m\text{NaCl}$  (Verdünnungsmodell; Konzentrationen relativ, vgl. Abschn. 5.2)





somit von den diskutierten Elementen am sensitivsten auf Temperaturwechsel.

#### Geologische Folgerungen

##### Temperatur

Die im Vergleich zu Zn und Cd hohe Empfindlichkeit der Löslichkeit von Cerussit auf Temperaturveränderungen hat die rasche Ausfällung von Pb-Karbonat bei Abkühlung zur Folge. Pb wird daher überwiegend im direkten Umfeld des Aufdringens von Hydrothermalen ausfallen.

##### Änderung der Salzlasten

###### a) Dreischichtfall

(Deszendente Zufuhr meteorischer Wässer auf Spaltensystemen; vgl. Zn).

In dem bereits für Zn und Cd dargestellten Dreischichtfeld liegt die Ausgangs-(Gleichgewichts-)Konzentration bei 9 ppm Pb. Bei Zufuhr deszendenter Lösungen beträgt bei einer 1:1-Verdünnung der Pb-Gehalt der Lösung bei 4.5 ppm. Die Gleichgewichtsbedingungen lassen jedoch lediglich eine Konzentration von 2 ppm zu. Bei weiterer Druckentlastung und Abkühlung ( $p\text{CO}_2 = 10^{-2}$  atm,  $T = 10$  °C) liegt die Übersättigung bei 3.5 ppm.

###### b) Zweischichtfall

###### b1) Aszendente Zufuhr

Gegebene Bedingungen: Erwärmung der Gleichgewichtslösungen von  $T = 20$  °C auf 50 °C beim Aufstieg heißer Lösungen im Spaltensystem,  $\text{NaCl} = 4$  m,  $p\text{CO}_2 = 10^{-1}$  atm.

Die Gleichgewichtskonzentration steigt von ursprünglich 9 auf 14 ppm. Im Aufstiegsbereich liegt somit Untersättigung vor. Für den Oberflächenbereich gilt hingegen mit der dort gegebenen Abkühlung (10 °C) und Druckentlastung ( $p\text{CO}_2 = 10^{-2}$  atm) eine Sättigungskonzentration von 3 ppm. Die Lösung ist somit um 6 ppm übersättigt. Ebenso wie im Falle von Zn und Cd ist die Übersättigungszone stratiform ausgebildet.

## b2) Deszendente Zufuhr

Gegebene Bedingungen: Aszendent zugeführte, erwärmte Salinarlösungen werden von meteorischen Wässern überschichtet (deszendente).

Die mit 9 ppm Pb beladenen Wässer werden durch Verdünnung auf 2 m NaCl sowie Einstellung auf 30 °C und  $p\text{CO}_2 = 10^{-2}$  atm (vgl. Zn) auf 4.5 ppm Pb gebracht. Unter diesen Bedingungen liegt die Pb-Gleichgewichtskonzentration bei ca. 2 ppm, die Übersättigung somit bei 2.5 ppm (Zn = 90 ppm, Cd = 2 ppm).

## Zusammenfassung Pb

Bei niedriger T fällt aus Pb-haltigen Lösungen beim Übertritt in Kalk Cerussit aus. Unter den sonst gleichen Bedingungen findet hingegen aus Hydrothermallösungen keine Präzipitation statt. Intensive Ausfällung erfolgt jedoch bei Abkühlung.

Verdünnungseffekte bewirken generell die Übersättigung an Cerussit, insbesondere bei gleichzeitiger Abnahme von  $p\text{CO}_2$  und T.

### 5.8 Vergleichende Diskussion des Verhaltens von Pb, Zn und Cd bei sich ändernden Rahmenbedingungen

Das unterschiedliche Verhalten von Pb, Zn und Cd gegenüber Variationen der bestimmenden Parameter Salzlast,  $p\text{CO}_2$  und T verursacht bei Ausfällung bzw. Lösung Elementassoziationen in verschiedenartigen Kombinationen. So kann z.B. Pb gemeinsam mit Zn ausfallen, während Cd in Lösung bleibt. Hieraus resultieren je nach Rahmenbedingungen unterschiedliche Elementkorrelationen. Umgekehrt kann über Korrelationen eine Aussage zu den Rahmenbedingungen der Umlagerungsprozesse getroffen werden.

Den nachfolgenden vergleichenden Diskussionen liegen die Abb. 44, 45, 46 und 47 zugrunde.

### 5.8.1 Temperaturänderung

Wird nur die Temperaturänderung bei verschiedenen  $p\text{CO}_2$ , jedoch gleichbleibender Fremdsalzlaster im Hinblick auf die Sättigungskonzentration betrachtet, so zeigt sich (Abb. 44) ein recht unterschiedliches Verhalten der einzelnen Elemente:

- Pb: Generelle und rasche Zunahme der Löslichkeit mit der T.
- Zn: Bei hohen NaCl-Konzentrationen generelle Zunahme der Löslichkeit mit der T; bei NaCl-Gehalten  $< 1$  m zunächst Abnahme der Löslichkeit mit steigender T, anschließend wiederum Zunahme.
- Cd: Eine hohe NaCl-Laster bei  $\log p\text{CO}_2 > -1$  hat fallende Cd-Konzentrationen mit steigender T zur Folge. Bei niedrigen Chlorid-Gehalten und  $p\text{CO}_2$  gilt für Cd ebenfalls ein normales Verhalten (Zunahme der Löslichkeit mit T). Die Gleichgewichtskonzentrationen liegen jedoch bei diesen Bedingungen so niedrig, daß sie lagerstättengenetisch nicht mehr relevant sind. Bei intermediären Bedingungen bleibt der Gleichgewichtswert für Cd unabhängig von  $p\text{CO}_2$  und NaCl und somit nahezu konstant.

Das Verhalten bei T-Änderung ist nachfolgend zusammengefaßt (fallende T; C = Cadmium, P = Blei, Z = Zink):

$\log p\text{CO}_2$ (atm)	-0.5	-1	-2	-3.5
m NaCl	Z P C	Z P C	Z P C	Z P C
0	↑ ↓ 0	↑ ↓ 0	↑ ↓ 0	↑ ↓ 0
1	$\bar{v}$ ↓(↓)	v ↓(↓)	v ↓(↓)	↓ ↓(↓)
2	↓ ↓(↓)	↓ ↓(↓)	↓ ↓(↓)	↓ ↓(v)
3	↓ ↓ ↑	↓ ↓ ↑	↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓
4	↓ ↓ ↑	↓ ↓ ↑	↓ ↓ ↑	↓ ↓ ↓

(↑-Auflösung, ↓-Ausfällung, v-Lösungsminimum, 0-keine Konzentrationsänderung, ( )-sehr geringe Änderung)

Aus der Tabelle lassen sich die zu erwartenden Korrelationen

Abb. 44: Löslichkeit von Pb, Zn und Cd im Karbonat-system in Abhängigkeit von T,  $p\text{CO}_2$  und Salzlast

4/-0.5 : 4 m NaCl,  $\log p\text{CO}_2 = -0.5$

(Konzentrationen relativ, vgl. Abschn. 5.2)

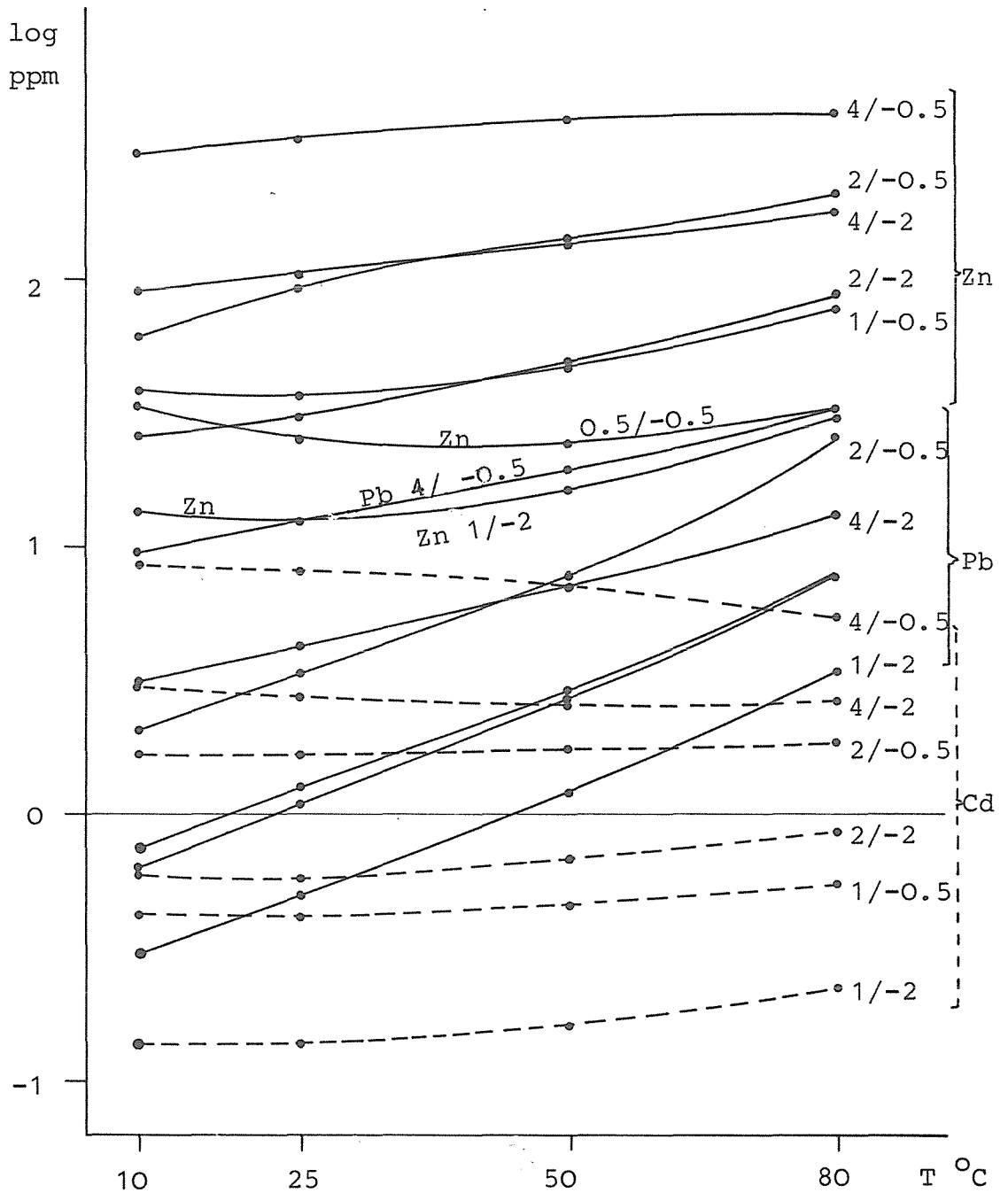


Abb. 45: Über- bzw. Untersättigung von Zn, Cd und Pb im Karbonatsystem  
in Abhängigkeit von T,  $p\text{CO}_2$  und Salzlast (Verdünnungsmodell,  
ausgehend von einer 4 m NaCl; log 0 - Gleichgewicht)

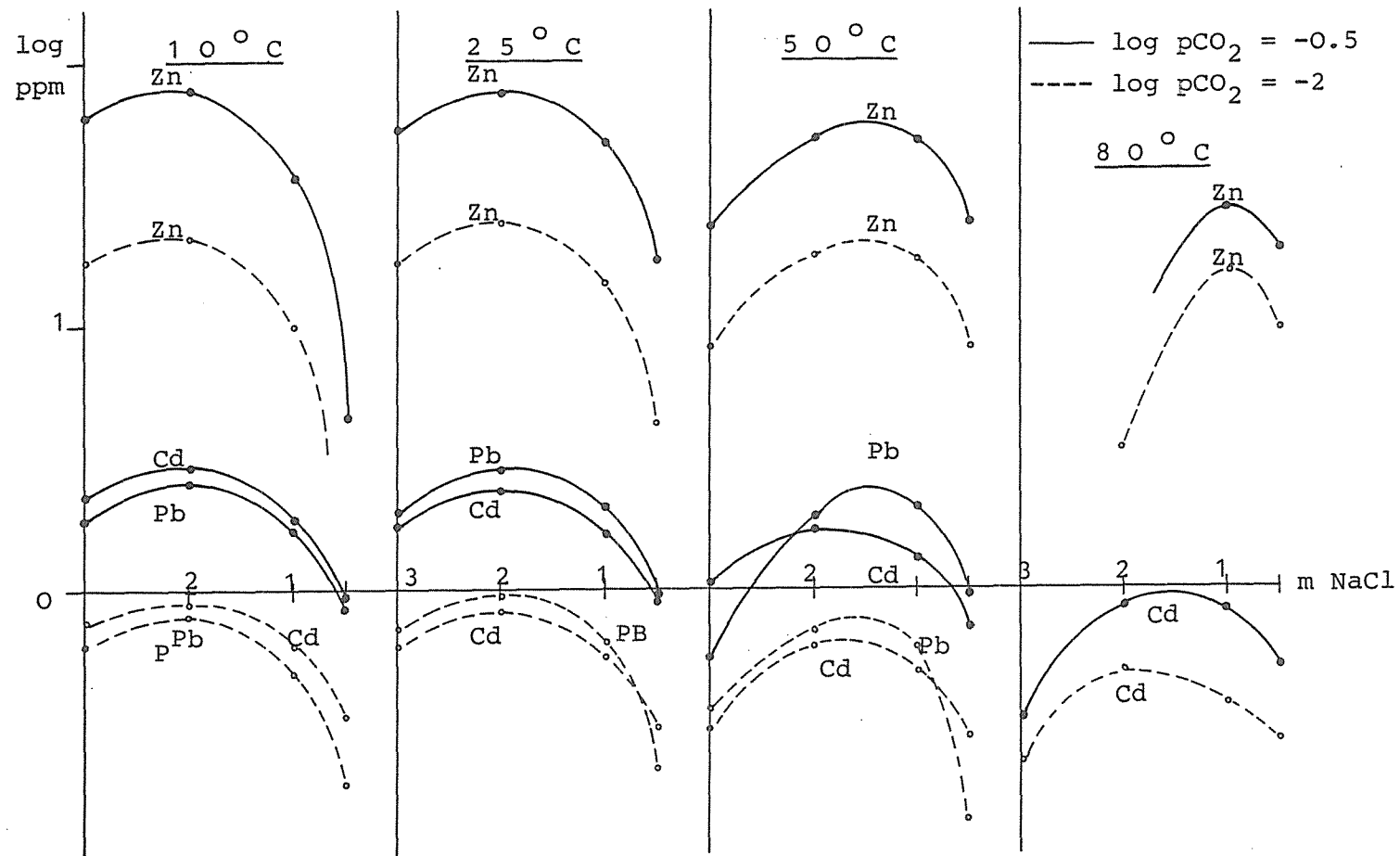


Abb. 46: Übersättigungskoeffizienten von Zn, Cd und Pb in Abhängigkeit von Salzlast und Temperatur (Übersätt.koeff.: Verhältnis der theoretischen Konzentration (bei Verdünnung) zur Sättigungskonzentration)

—  $\log p\text{CO}_2 = -0.5 \text{ atm}$ , ----  $\log p\text{CO}_2 = -2 \text{ atm}$   
(unterschiedliche Signaturen nur bei großen Differenzen der Übersättigung)

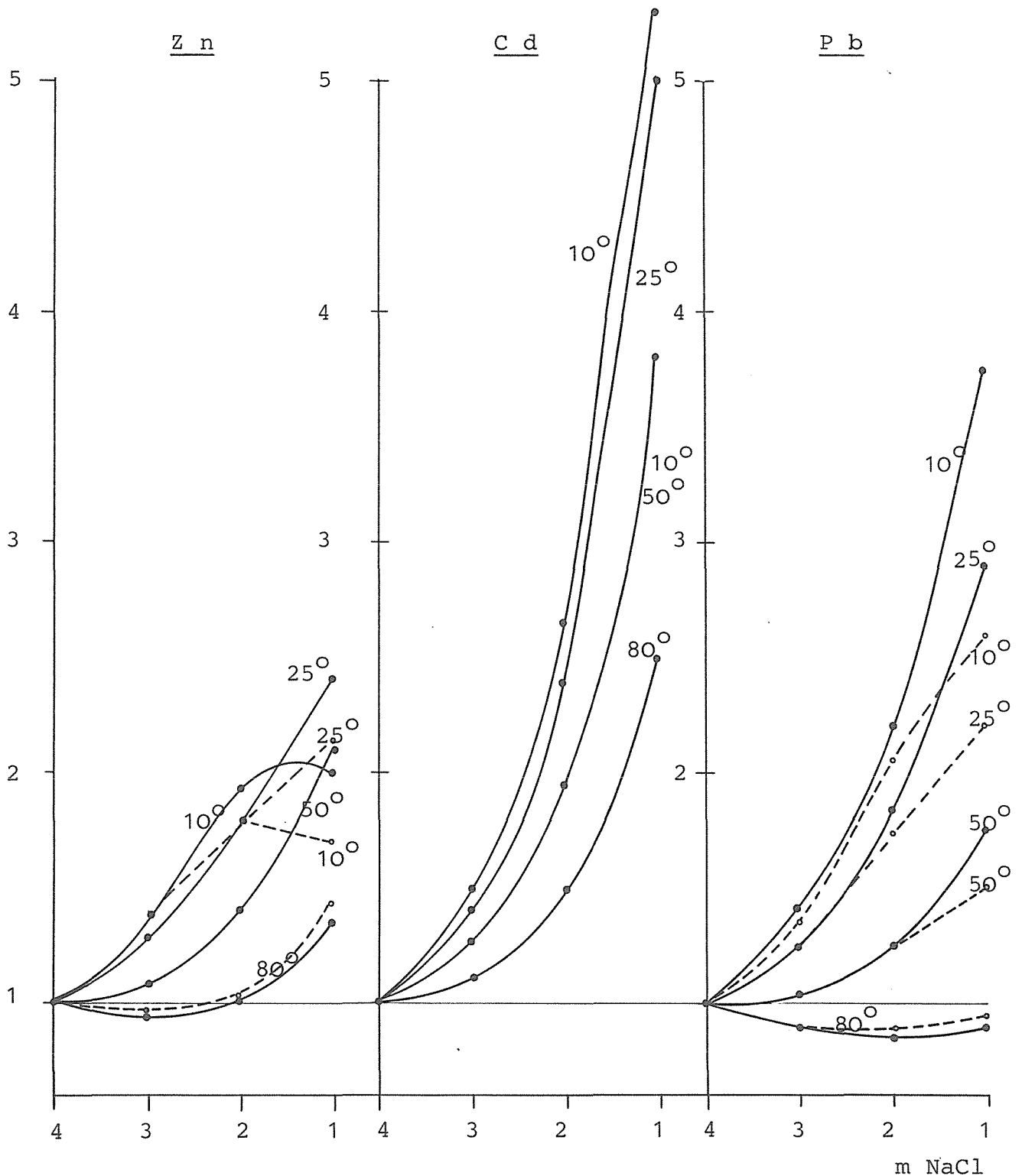
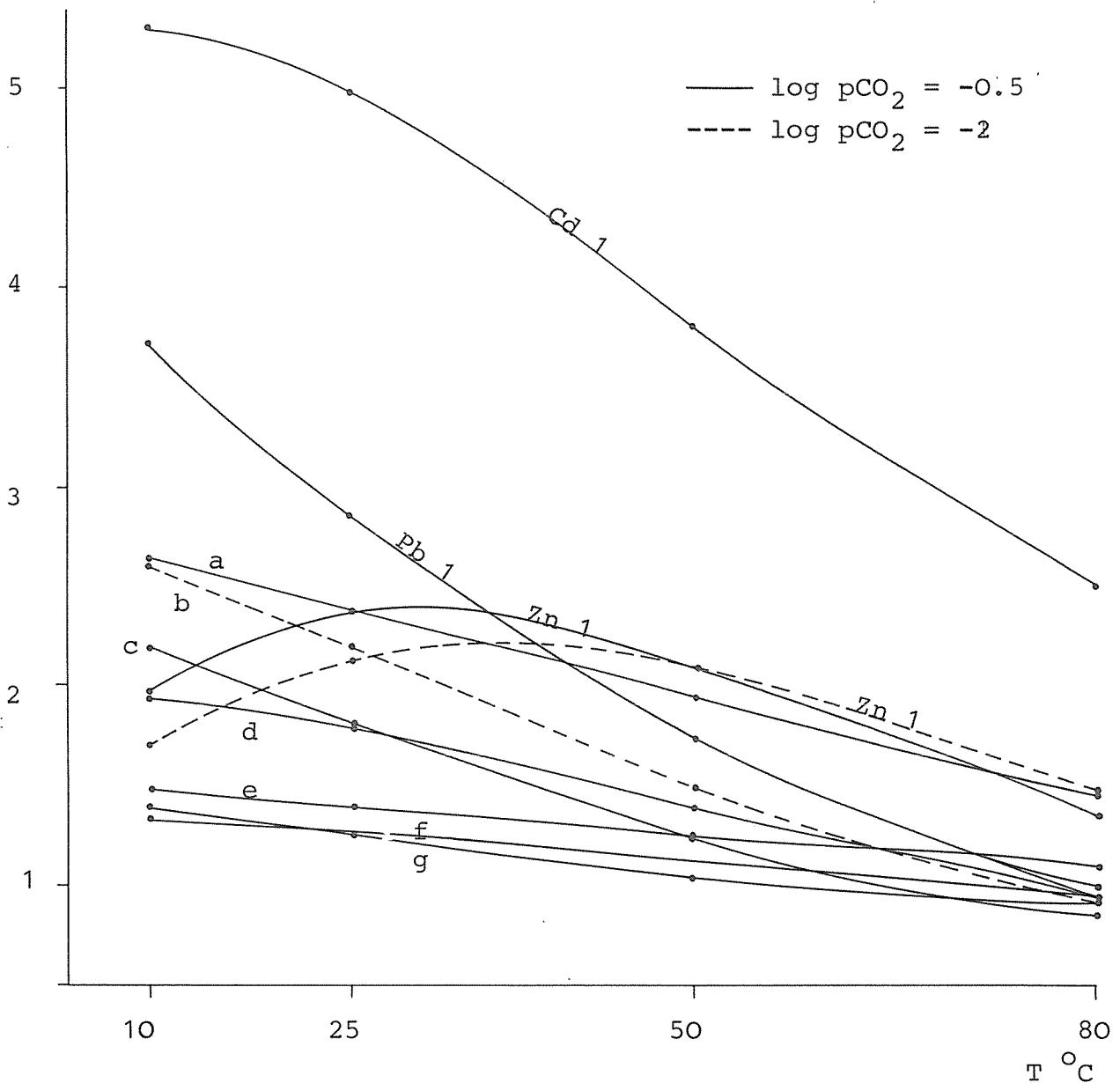


Abb. 47: Übersättigungskoeffizienten von Zn, Cd und Pb  
in Abhängigkeit von Salzlast und Temperatur  
(Definition Übers.koeff. vgl. Abb. 46)



Cd 1: Übersättigungskoeffizient von Cd bei 1 m NaCl

a - Cd 2, b - Pb 1, c - Pb 2, d - Zn 2, e - Cd 3, f - Zn 3,  
g - Pb 3.

leicht schematisieren:

a)

Bedingungen:

- Salzlasten  $> 1 \text{ m}$  und  $p\text{CO}_2 > 10^{-2}$ ;
- Abkühlung ohne Änderung von Salzkonzentrationen und  $p\text{CO}_2$ :  
Ausfällung von Pb und Zn, Cd bleibt bzw. geht in Lösung; keine  
bzw. negative Korrelationen von Pb und Zn zu Cd; Pb und Zn  
positiv korreliert.

b)

Bedingungen:

- Salzlast  $< 1 \text{ m}$ ;  $p\text{CO}_2$  ohne Einfluß;
- Abkühlung von ca.  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  ohne Änderung von Salzkonzentration und  $p\text{CO}_2$ :

Verhalten:

- Pb fällt aus, Zn geht in Lösung;
- Zn und Pb negativ korreliert (Cd-Werte extrem niedrig).

### 5.8.2 Verdünnungsmodell

Da die Verdünnung in der Regel mit der Änderung von T und  $p\text{CO}_2$  verbunden ist, wird auf die tabellarische Darstellung der Vorgänge bei isothermaler und isobarer Verdünnung alleine verzichtet.

Bei Verringerung der Salzlast unter Beibehaltung des Gleichgewichts mit Kalk (bzw. Dolomit) findet eine Übersättigung hinsichtlich Pb, Zn und Cd statt. Die Beträge der Übersättigung sind in Abb. 45 dargestellt.

Niedrige Temperaturen: Die maximale Übersättigung liegt i.d.R. bei einer Verdünnung auf 50 % bis 25 % der Ausgangslösung vor.

Höhere Temperaturen (ca.  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ): Bei Verdünnung resultiert z.T. deutliche Untersättigung, insbesondere für Pb. Somit wird im hydrothermalen Bereich die Zufuhr nicht salinarer Wässer die



Untersättigung von Pb verursachen. Zn wird bei geringer Verdünnung gelöst, bei weiterer Verringerung von NaCl jedoch ausfallen.

Die Ausführungen belegen, daß im höherthermalen Bereich bei Verdünnungsprozessen kaum reguläre Korrelationsmuster zu erwarten sind. Bei geringeren T resultieren bei Verdünnung positive Korrelationen für alle drei Elemente.

Dieser Befund ist eindeutig mit der Darstellung der Übersättigungskoeffizienten zu belegen. Hierbei wird die theoretisch bei Verdünnung berechnete Konzentration ins Verhältnis gesetzt zur tatsächlichen Sättigungskonzentration.

Mit wenigen Ausnahmen (Zn, 1 m NaCl) nimmt der Übersättigungskoeffizient mit abnehmenden T und fallenden Salzlasten zu (Abb. 46, 47). Die intensivste Zunahme der Übersättigung bei Verdünnung und fallenden T zeigt Cd, gefolgt von Pb und Zn.

Nachfolgend sollen die Gleichgewichtskonzentrationen für die Modellierung des konkreten Falles berechnet werden. Als Ausgangspunkt dient ein Beispiel der bereits beschriebenen geologischen Situationen:

Eine 4 m NaCl-Lösung mit 80 °C steht bei einem  $p\text{CO}_2$  von  $10^{-1}$  atm im Gleichgewicht mit Kalk und EM'Karbonaten. Beim Vordringen in Karstwässer meteorischen Ursprungs mit einer Temperatur von 10°C und dem  $p\text{CO}_2 = 10^{-2}$  atm findet eine Durchmischung mit allmählicher Änderung der Parameter statt.

Das schrittweise Durchrechnen für die einzelnen Verdünnungsstadien (mit denen sich auch  $p\text{CO}_2$  und T ändern) ergibt folgende Gleichgewichts- und theoretischen Konzentrationen (Tab. 55):

Verdünnungs- stufe	m NaCl	T °C	log pCO <sub>2</sub>	Gleichgewichts- konzentration (Gk)			Verdünnungs- konzentration (Vk)		
				Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb
0	4	80	-1	308	4	20	308	4	20
1	3	60	-1.12	195	2.7	11	231	3	15
2	2	45	-1.3	95	1	3.8	154	2	10
3	1	25	-1.6	18	.18	0.6	77	1	5
4	0.5	20	-1.9	11	.05	.3	39	.5	2.5
5	0.25	15	-2	9	.02	.2	19	.25	1.25
6	0	10	-2	7	1.6E-3	.2	0	0	0

Unter der Verdünnungskonzentration (= theoretische Konzentration) ist lediglich die zu erwartende Konzentration bei Verdünnung ohne Gleichgewichtseinstellung zu verstehen. Sie ist bis auf die Endkonzentration (Verdünnungsstufe 6) höher als die Gleichgewichtskonzentration. Somit liegt jeweils Übersättigung vor bzw. Karbonat fällt aus.

Die absolute Übersättigung ist bei Zn besonders hoch. Wesentlich ist der Übersättigungskoeffizient (Vk/Gk). Nachstehende Tabellenwerte leiten sich aus Tab. 55 ab:

Verdünnungs- stufe	absolute Übersättigung (ppm)			Übersättigungskoeffizient		
	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb
1	36	.3	4	1.18	1.11	1.36
2	59	1	6.2	1.62	2	2.63
3	59	.82	4.4	4.28	5.55	8.3
4	28	.45	2.2	3.55	10	8.3
5	10	.05	1.05	2.1	12.5	6.25

Bei dieser Betrachtungsweise ist jedoch zu berücksichtigen, daß lediglich die Sättigung von Elementen bei Verdünnung in einem einzigen Schritt zur Diskussion steht. Im konkreten Fall findet bei Verdünnungsprozessen mit meteorischen Wässern die sukzessive Änderung aller Parameter statt.

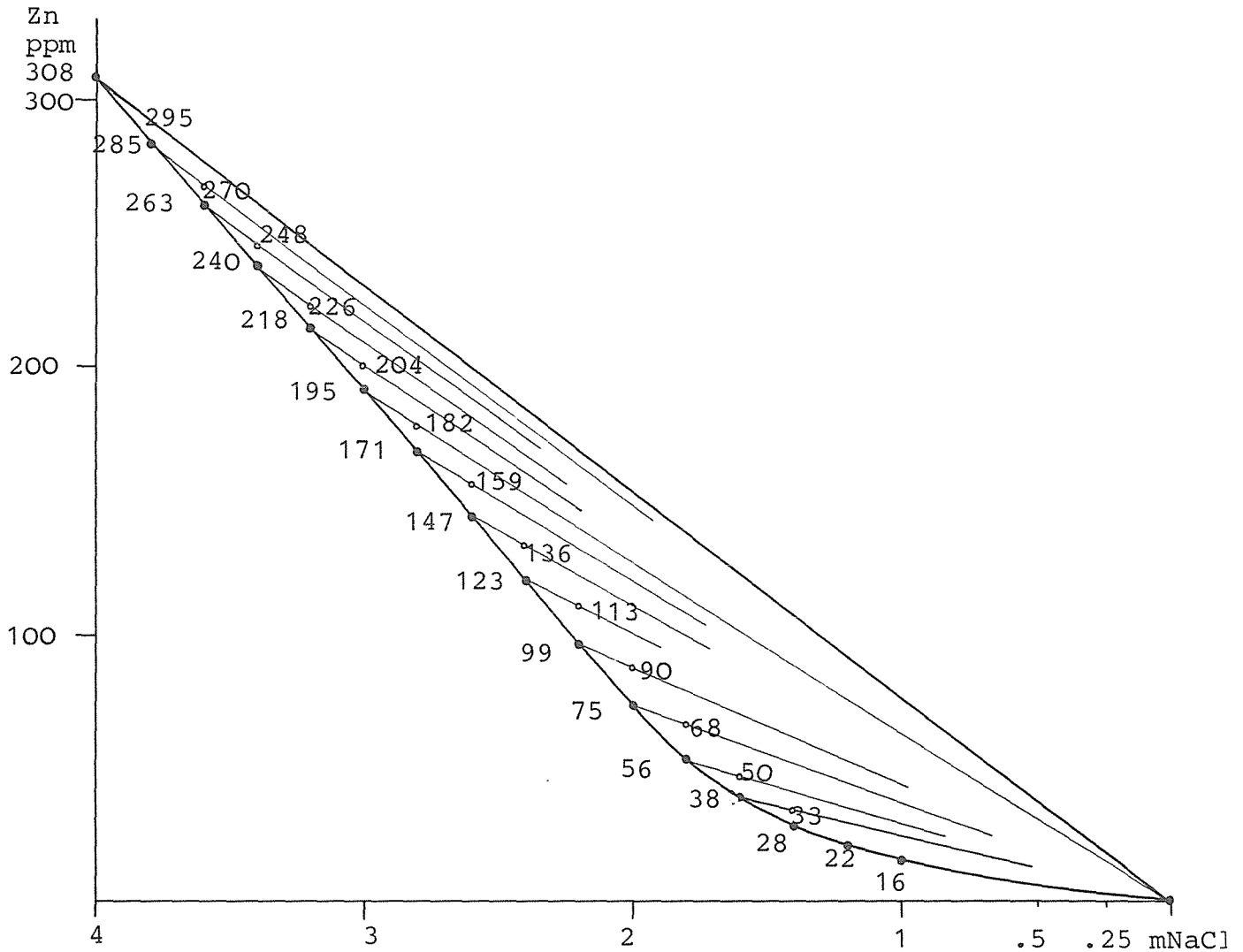
Zur Simulation eines Verdünnungsprozesses mit quasi stetiger Gleichgewichtseinstellung muß die Übersättigung bei infinitesimaler Verdünnung berechnet werden. Da die Verdünnung wiederum mit Änderung von  $T$  und  $p\text{CO}_2$  gekoppelt ist, soll zur anschaulich nachvollziehbaren Berechnung des Prozesses die NaCl-Konzentration iterativ um jeweils 0.2 m heruntergesetzt werden. Das hiermit verbundene Abklingen von  $T$  und  $p\text{CO}_2$  (Beginn: 80 °C;  $10^{-2}$  atm) sowie die Gleichgewichtskonzentration ist aus Tab. 54 und 57 zu extrapolieren. Der Verlauf der Konzentrationsabnahme ist für die einzelnen Elemente etwas verschieden. Er ist jedoch zwischen 4 m und 2 m NaCl sowie 1 m und 0 m NaCl durch einfache Geraden hinlänglich genau zu erfassen (Abb. 48, 49, 50). Somit ist die jeweilige Übersättigung leicht zu berechnen. Für die Übergangsbereiche zwischen 2 m und 1 m NaCl wird die approximative graphische Auswertung vorgezogen.

Die je 0.2 m NaCl-Verdünnung zu erwartende Ausfällung führt zu Summenkurven, wie sie in Abb. 51 dargestellt sind. Im Verlauf der Konzentrationsabnahme einer 4 m NaCl-Lösung mit 80 °C auf 1 m NaCl (25 °C), die im Gleichgewicht mit Kalk und EM-Karbonat steht, resultieren aufsummiert als maximale ausgefällte Anteile für  $\text{Zn} = 138 \text{ ppm}$ ,  $\text{Pb} = 10.3 \text{ ppm}$ ,  $\text{Cd} = 1.7 \text{ ppm}$ .

Bei Verdünnung unter 1 m NaCl werden die Ausfällungsmengen vernachlässigbar gering bzw. es kommt wieder zur Untersättigung.

Werden die aufsummierten Ausfällungsquoten = 100 % gesetzt und die absoluten Ausfällungsbeträge bis zu einer bestimmten Verdünnungsstufe in Relation gebracht, so zeigt sich (Abb. 51), daß Pb über den gesamten Verdünnungsprozeß bis zu 2 m NaCl in etwa gleichen Raten ausfällt. Zn und vor allem Cd fallen zunächst nur in geringen Mengen aus, bei weiterer Abnahme der Salzlast jedoch

Abb. 48: Theoretische und reale Zn-Konzentrationen im Gleichgewichtssystem  $\text{ZnCO}_3$ -Kalk;  
 Ausgangslösung:  $80^\circ\text{C}$ ,  $p\text{CO}_2 = 10^{-2}$  atm, 4 m NaCl;  
 Verdünnung mit sukzessiver Abnahme auf 1 m NaCl,  
 $25^\circ\text{C}$  und  $p\text{CO}_2 = 10^{-2.6}$   
 (Konzentrationen relativ, vgl. Abschn. 5.2)



Werte links der Kurve: real mögliche Gleichgewichtswerte  
 " rechts " " : theoretische Werte bei sukzessiver  
 Verdünnung

Differenz: Übersättigung bei jeweiligem Verdünnungsschritt

Abb. 49: Gleichgewichtskonzentrationen von Pb im System Cerussit-Kalk-Chlorid bei Abnahme von Salzlast, T und  $p\text{CO}_2$ ; Ausgangslösung und Verdünnungsschema vgl. Abb. 48 (Konzentrationen relativ, vgl. Abschn. 5.2)

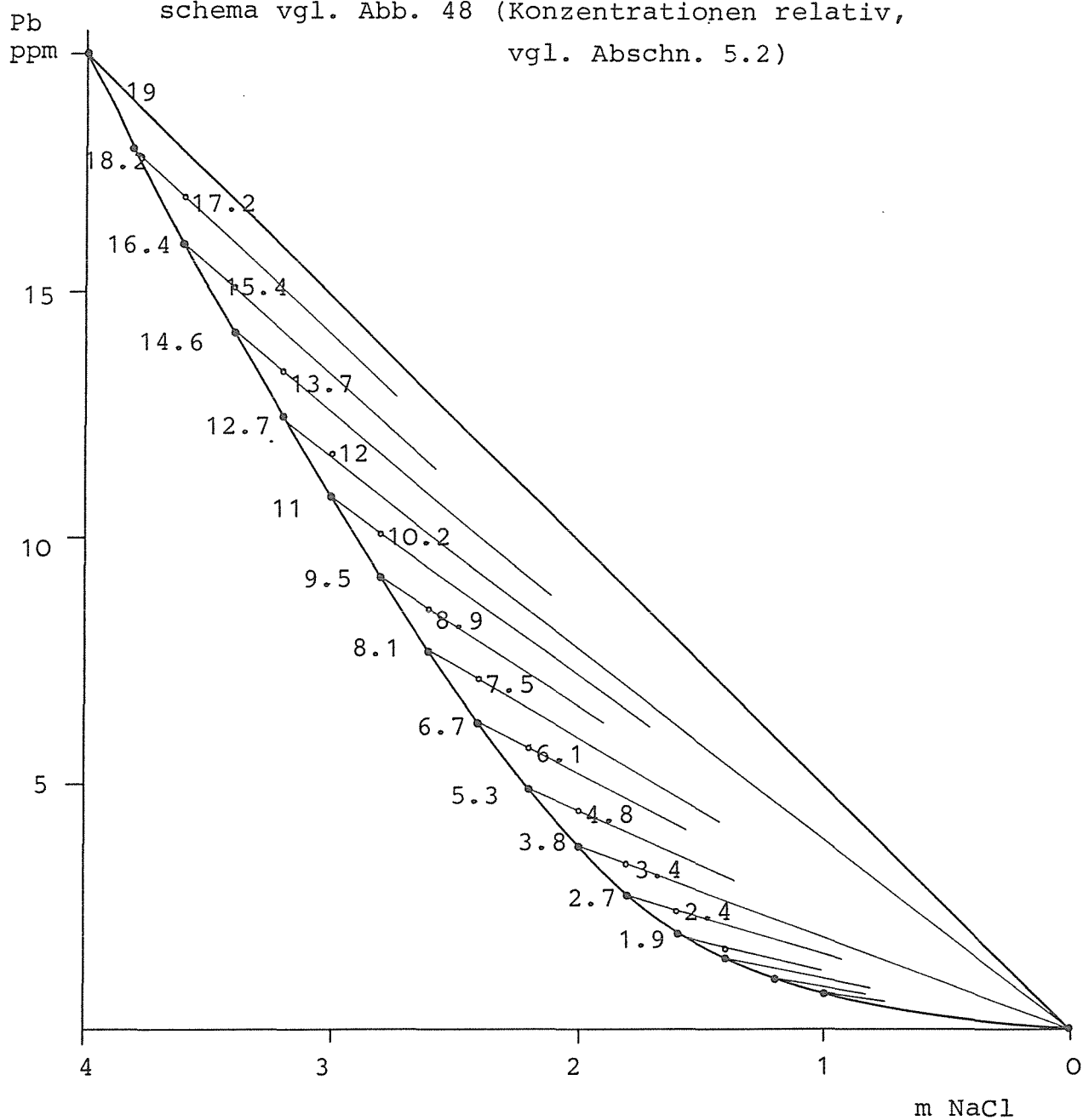


Abb. 50: Theoretische und reale Cd-Konzentrationen im Gleichgewichtssystem  $\text{CdCO}_3$ -Kalk; Ausgangslösung und Verdünnungsschema vgl. Abb. 48 (Zn) (Konzentrationen relativ, vgl. Abschn. 5.2)

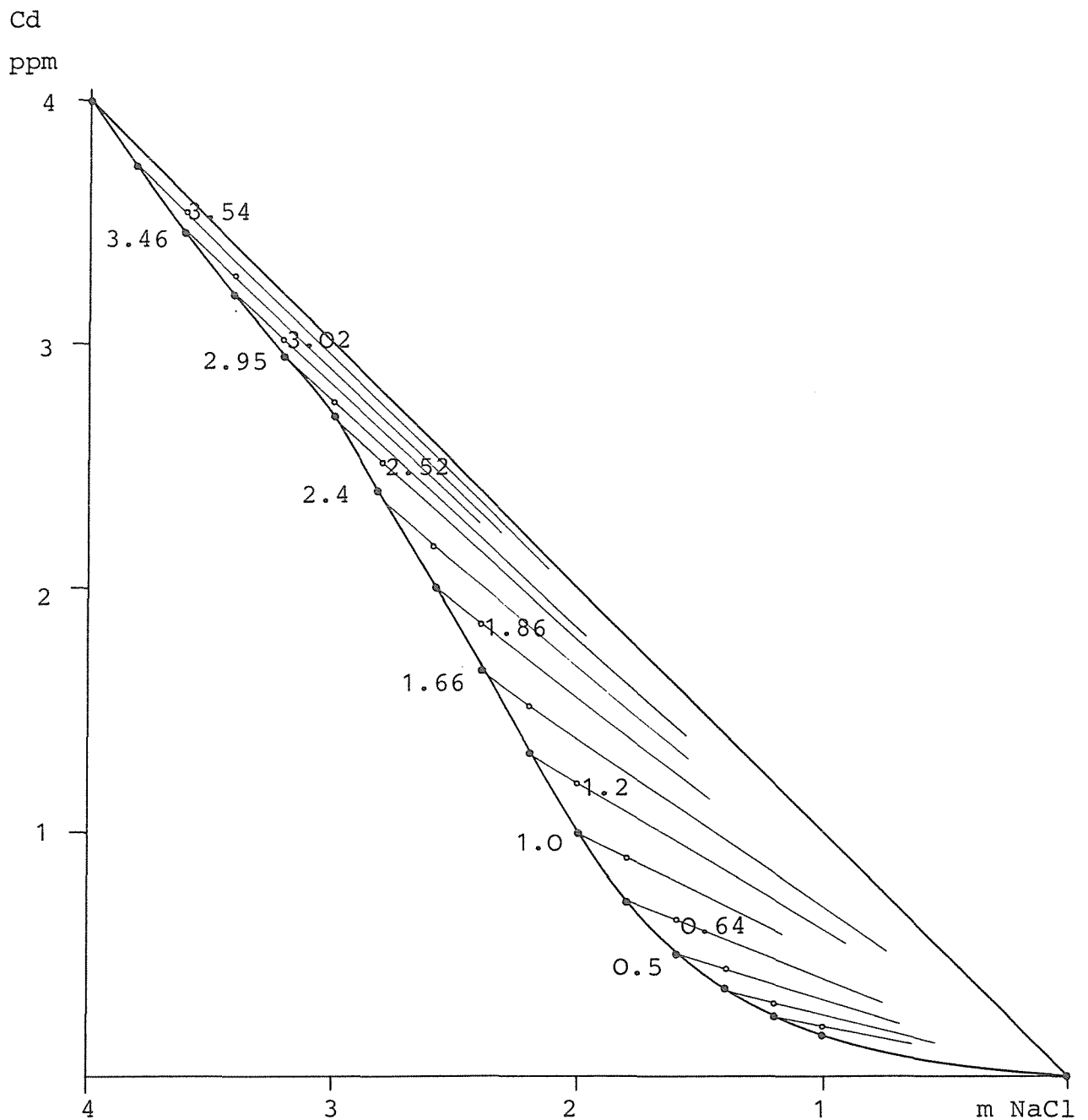
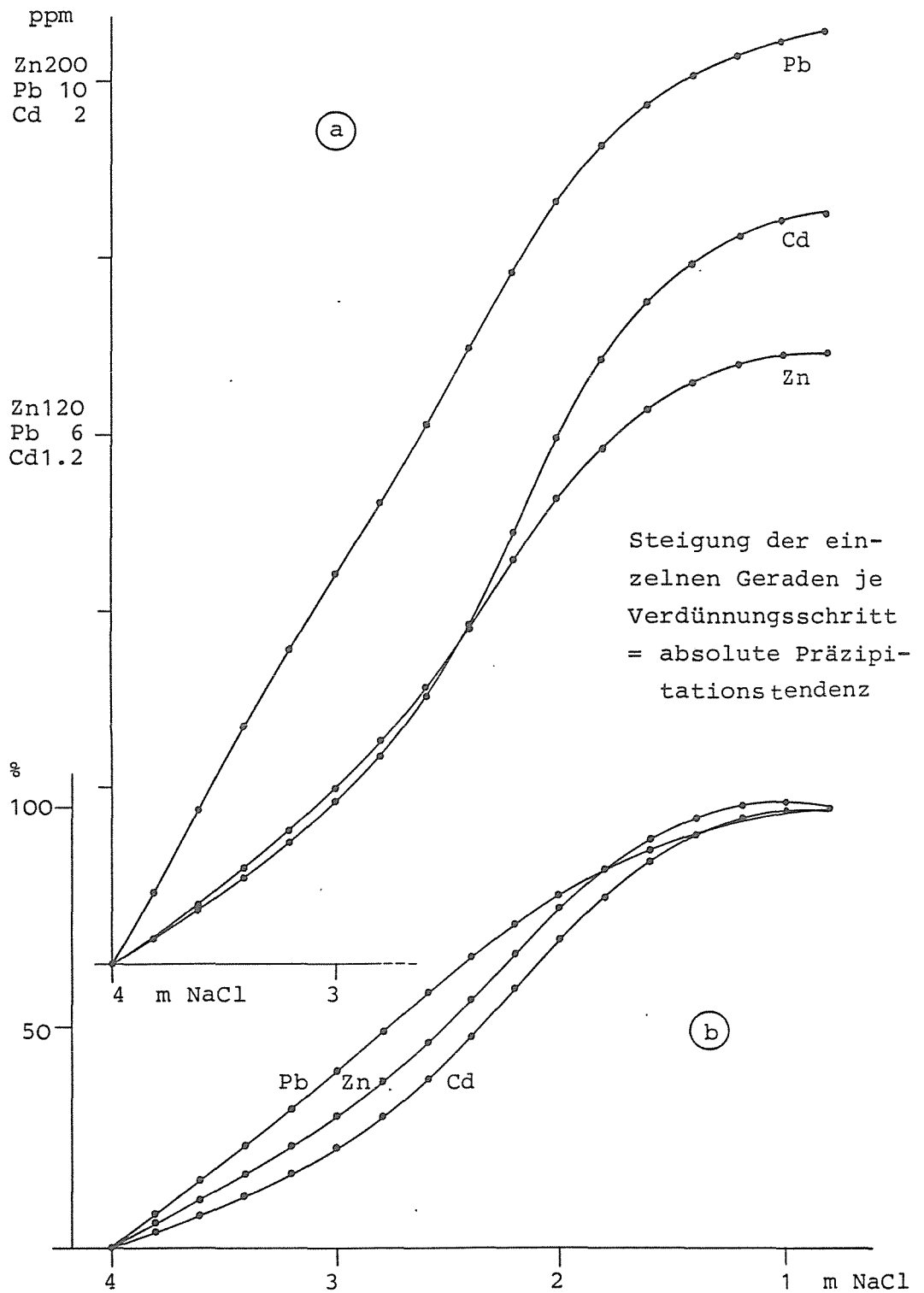


Abb. 51:

a) Aufsummierung der bei Verdünnung, Abkühlung und  $p\text{CO}_2$ -Abnahme ausgefällten Anteile von Pb, Zn und Cd

Ausgangslösung: 4 m NaCl,  $80^\circ\text{C}$ ,  $\log p\text{CO}_2 = -2$  atm



b) Relativer Präzipitationsanteil in Abhängigkeit von der Verdünnung, maximale Präzipitationsmenge (vgl. Abb. 51 a) = 100 %.

in stärkerem Maße.

Aus diesem Befund resultieren im vorliegenden Modell unterschiedliche Ausfällungsraten und somit je nach Entfernung vom Liefergebiet der 4 m-Lösung differierende Elementverhältnisse. Als Maß für die Präzipitationstendenz kann die Steigung der kumulativen Ausfällungskurven angesehen werden (Abb. 51). In Regionen mit flacher Steigung sind geringere Konzentrationen an ausgefällten EM-Karbonaten als in solchen mit größerer Steigung zu erwarten.

Den nachfolgenden Berechnungen ist die graphische Auswertung von Abb. 48, 49 und 50 zugrunde gelegt. Eine genauere Basis ist für geologische Abläufe nicht erforderlich. Die Berechnungen belegen eindeutig (Abb. 52), daß sowohl das Elementverhältnis Cd:Pb als auch Zn:Pb mit der Entfernung von der Quelle der Lösungszufuhr zunimmt (bei fallenden Gesamtkonzentrationen). Umgekehrt formuliert bedeutet dies, daß Pb in der Umgebung der hydrothermalen Zufuhr vorherrscht, mit zunehmender Entfernung Zn und Cd gegenüber Pb jedoch zunehmen. Auch das Verhältnis Cd:Zn nimmt mit Entfernung von der Elementquelle zu.

Die hier vorgenommenen theoretischen Erwägungen sollen nicht über das analytische Problem wegtäuschen. Hiernach bleibt die Zufuhr von Zn auf Grund der hohen Anfangskonzentrationen in den Erzlösungen bis zu hohen Verdünnungen, d.h. auf große Distanzen nachweisbar. Dagegen ist es schwierig, die Zufuhr der geringen Cd-Gehalte vom Untergrundrauschen zu diskriminieren. Eine gesicherte Verifizierung der hier rechnerisch modellierten Abläufe kann daher nur experimentell mit genau definierten Rahmenbedingungen erfolgen.

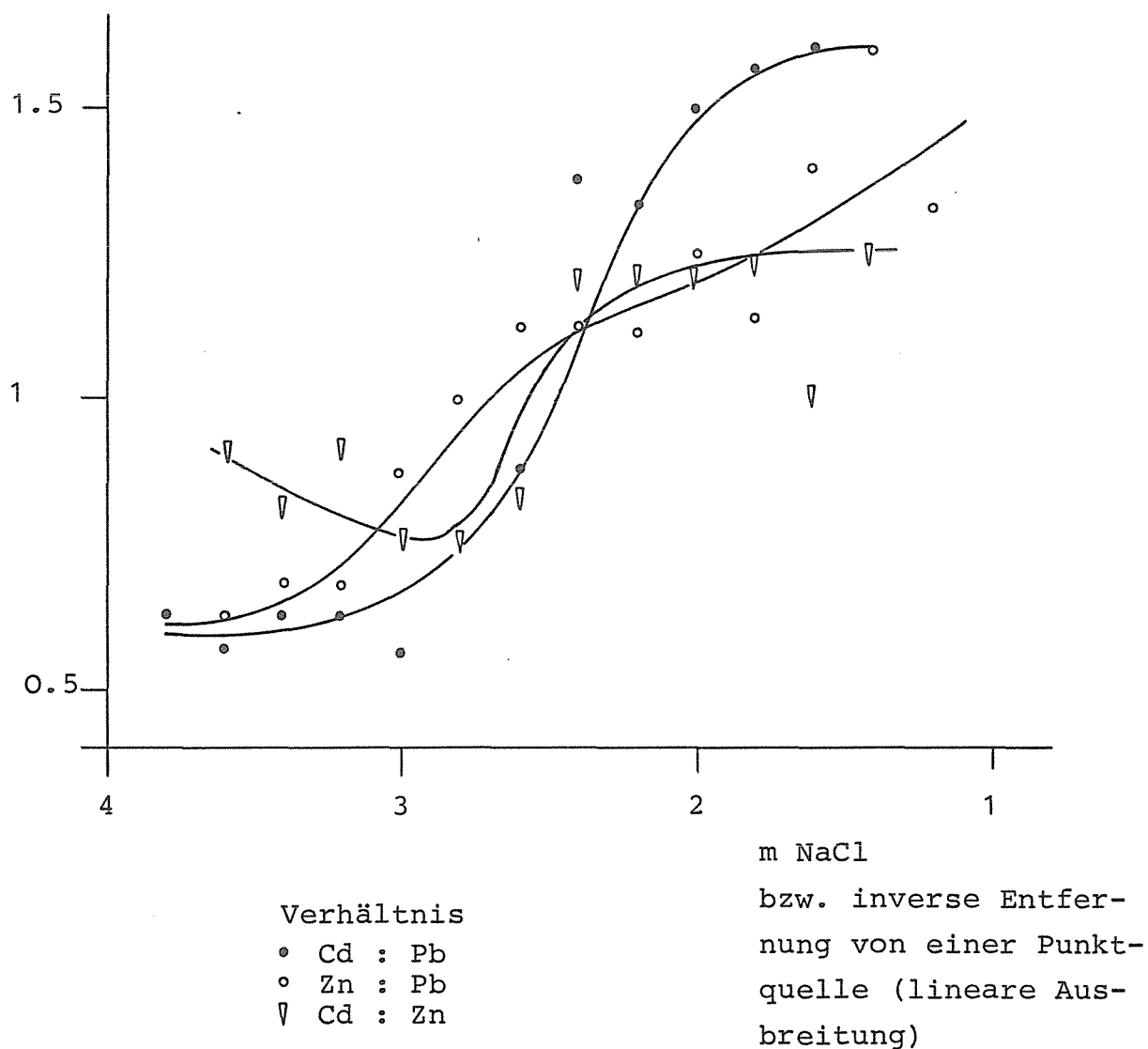
#### 5.9 Zn-, Pb-, Cd-Karbonat in Sulfat- und Chloridmilieu

Als milieuprägendes Sulfat wird hier Gips bzw. Anhydrit angenommen, da es in Evaporitserien den Hauptanteil der Sulfate stellt. Weitere Sulfate der Evaporitserie sind i.d.R. so leicht wasserlöslich, daß sie für geochemische Langzeitprozesse keine



Abb. 52: Verhältnis der Präzipitationstendenz von Pb, Zn und Cd in Abhängigkeit von der Verdünnung bzw. der Entfernung vom Ort der Lösungszufuhr (Punktquelle, lineare Ausbreitung)

Basis der Darstellung: Abb. 51 b; dargestellt ist das Verhältnis der relativen Elementquanten (%) je Verdünnungsschritt (0.2 m NaCl)



Rolle spielen.

Die Löslichkeit von Ca-Sulfaten wird von folgenden Gleichungen beschrieben:

Reaktion		log K	Quelle
$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.848	1
$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{CaSO}_4$	4.60	2 - 6
$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{CaSO}_4^0$	2.309	7, 8
$\text{Ca}^{2+} + \text{HSO}_4^-$	$\rightleftharpoons \text{CaHSO}_4^-$	1.08	9

(Quelle: 1 - ROBIE & WALDBAUM, 1968; 2 - MARSHALL & SLUSHER, 1966; 3 - SMITH & MARTELL, 1989; 4 - NORDSTROM & MUNOZ, 1986; 5 - PITZER, 1979; 6 - BENNET & ADAMS, 1972; NORDSTROM, 1977; BALL et al., 1979).

Die Prädominanz von Gips bzw. Anhydrit hängt empfindlich von der Temperatur und den Fremdsalzlasten ab.

Für die Lage des Gleichgewichtes und die Anteile der einzelnen Komplexspezies sind daher die Fremdsalzlasten von maßgebender Bedeutung. Festzuhalten ist außerdem die hohe Eigenlöslichkeit der Sulfate. Aus der einfachen Verwendung des Löslichkeitsproduktes zur Berechnung der Salzlast resultiert bereits :

$$\begin{aligned}\text{Ca} &= 10^{-2.4} \text{ m} = 160 \text{ ppm} \\ \text{SO}_4^{2-} &= 10^{-2.4} \text{ m} = 380 \text{ ppm}.\end{aligned}$$

Für solche Salzlasten reduziert sich die Aktivität von  $\text{Ca}^{2+}$  auf ca. 50 %, diejenige des  $\text{SO}_4^{2-}$  auf 40 %.

Die unter Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten und Komplexbildung korrekt berechnete Zusammensetzung einer Lösung, die im Gleichgewicht mit Gips steht, ist (ppm):

$$\begin{aligned}\text{Ca}^{2+} &= 390 \\ \text{Ca}^{2+} \text{ als } \text{CaSO}_4^0 &= 170\end{aligned}$$

$\text{SO}_4^{2-}$	=	930
$\text{SO}_4^{2-}$ als $\text{CaSO}_4^0$	=	410
$\text{Ca}^{2+}$ gesamt	=	560
$\text{SO}_4^{2-}$ gesamt	=	1 340.

Das reine EM'Karbonatsystem (EM = Pb, Zn, Cd) neben Sulfat und Chlorid ist in der Natur relativ selten, da meist Kalk und/oder Dolomit hinzutritt. Der Vollständigkeit halber soll jedoch auf diese Kombination eingegangen werden.

Als Lösungsphasen sind hierbei zu berücksichtigen:

Reaktion		log K	Quelle
$\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{ZnSO}_4^0$	2.37	NORDSTROM, 1977
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	3.28	NORDSTROM, 1977
$\text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{CdSO}_4^0$	2.46	SMITH & MARTELL, 1989
$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{PbSO}_4^0$	2.75	SMITH & MARTELL, 1989

Die Gleichgewichtskonzentrationen von Pb, Zn und Cd in Abhängigkeit von T,  $\text{pCO}_2$  und m NaCl sind in Tab. 56 aufgelistet und in Abb. 53a - c dargestellt. Eine detaillierte Diskussion der Ursachen einzelner Phänomene der Präzipitation bzw. der Auflösung von EM'Karbonaten als Folge der T-Abnahme bzw. von Verdünnungseffekten soll unterbleiben, da das System zu irrelevant für geochemische Prozesse ist. Übersichtsmäßig soll das Verhalten des Systems bei Änderung von T, mNaCl und  $\text{pCO}_2$  jedoch umrissen werden.

Tab. 56: Gleichgewichtssystem Pb-, Zn-, Cd-Karbonat; Sulfat, Chlorid; Gleichgewichtskonzentrationen von Pb, Zn, Cd (ppm)

Element	Pb			Zn			Cd		
log pCO <sub>2</sub>	-1	-2	-3.5	-1	-2	-3.5	-1	-2	-3.5
Temp.:	<u>10° C</u>								
m NaCl 0	0.3	0.24	0.21	126	59	21	0.03	0.1	0.004
1	3.0	1.5	0.5	210	100	40	2.5	1.2	0.5
2	7.3	3.5	1.1	273	131	52	6.2	2.9	0.5
3	10.5	4.9	1.6	350	166	65	9.5	4.4	1.4
4	12.9	6.0	2.0	420	199	75	12.5	5.8	1.9
Temp.:	<u>25° C</u>								
m NaCl 0	0.5	0.4	0.3	94	44	15.6	0.03	0.01	0.004
1	4.7	2.3	0.9	181	86	34	2.1	1.0	0.3
2	9.3	4.4	1.6	261	124	49	4.8	2.2	0.8
3	11.9	6.0	2.2	344	163	64	8.0	3.5	1.2
4	15.2	7.2	2.7	411	196	76	9.8	4.6	1.7
Temp.:	<u>50° C</u>								
m NaCl 0	1.0	0.7	0.6	61	29	11.5	0.03	0.01	0.005
1	8.2	4.1	1.9	156	76	34	1.5	0.7	0.3
2	12.7	6.4	3.0	245	121	58	3.2	1.6	0.7
3	16.1	8.1	4.0	321	160	80	5.0	2.5	1.2
4	18.9	9.5	6.6	385	194	97	6.8	3.4	1.7
Temp.:	<u>80° C</u>								
m NaCl 0	2.0	1.5	1.2	41	21	14	0.03	0.02	0.005
1	14.1	7.8	4.8	147	79	32	1.1	0.6	0.3
2	18.4	10.8	7.4	241	139	97	2.2	1.3	0.8
3	21.8	13.1	9.4	315	188	136	3.6	2.1	1.5
4	24.4	14.8	10.6	374	225	163	4.9	2.9	2.1

Abb. 53 (a): Gleichgewichtskonzentrationen von Zn im System Karbonat-Sulfat-Chlorid verglichen mit denjenigen im System Karbonat-Chlorid (Konzentrationen relativ, vgl. Abschn. 5.2)

A) Gesamtlöslichkeiten

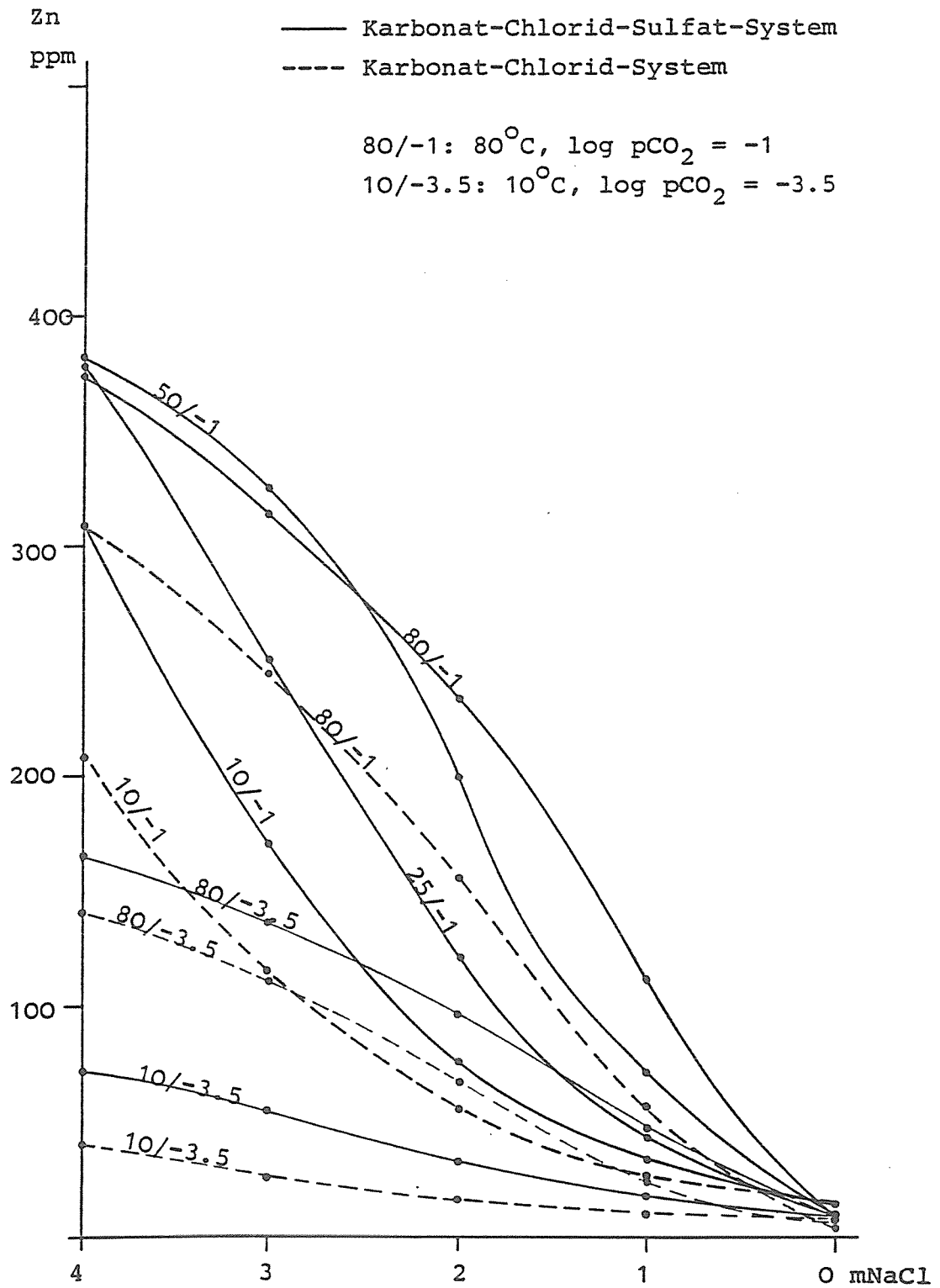
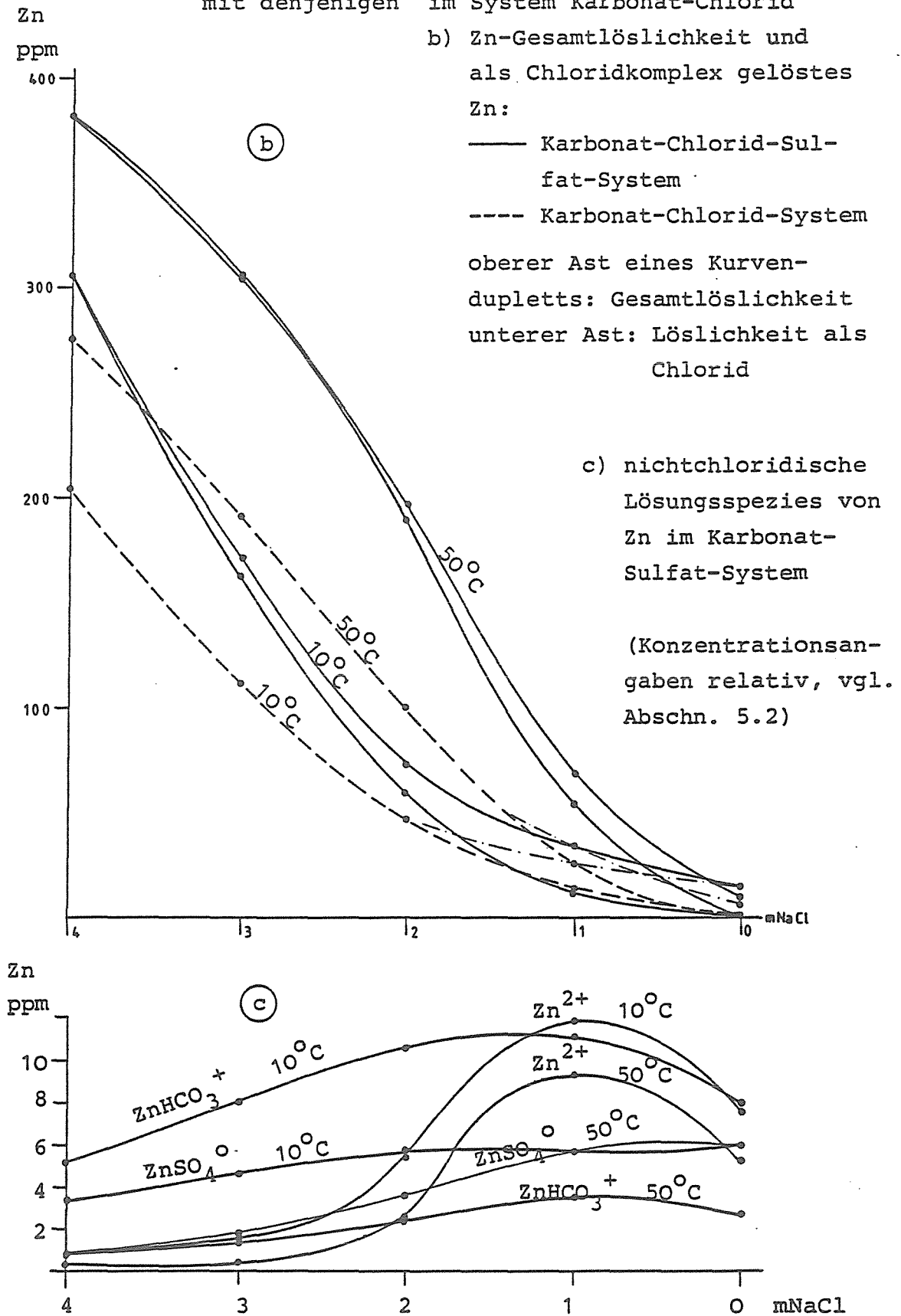


Abb. 53 b,c: Gleichgewichtskonzentrationen von Zn im System Karbonat-Sulfat-Chlorid verglichen mit denjenigen im System Karbonat-Chlorid



a) T-Abnahme:

↓ = Ausfällung; ↑ = Auflösung; 0 = ohne Einfluß

	log pCO <sub>2</sub> (atm)	-1			-2			-3.5		
m NaCl		Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd
0		↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	0
1		↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	0
2; 3; 4		↓	↑	↑	↓	0	↑	↓	↓	0

Die Symboltabelle erhellt, daß auch in diesem relativ einfach zusammengesetzten System bei Temperaturabnahme je nach pCO<sub>2</sub> und m NaCl fast alle möglichen Permutationen der Korrelationen durchlaufen werden. So ist z.B. bei einem pCO<sub>2</sub> von 10<sup>-1</sup> atm Zink mit Cadmium positiv, beide jedoch gegen Pb negativ korreliert (Pb↓, Zn ↑, Cd ↑).

b) pCO<sub>2</sub>

Bei Abnahme des pCO<sub>2</sub> erfolgt für alle Elemente Ausfällung.

Unter diesen Bedingungen liegt also positive Korrelation vor.

c) m NaCl

Bei Abnahme der Chloridlast spielt der CO<sub>2</sub>-Partialdruck zwar keine Rolle. Aufgrund des Temperatureinflusses tritt hier jedoch ebenfalls eine gewisse Variabilität der Beziehungen auf:

m NaCl	T °C	10			25			50			80		
		Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd
0; 1		0	↑	0	0	↑	0	↑	↑	0	↑	↑	0
2; 3; 4		0	↑	0	↑	↑	0	↑	↑	0	↑	↑	0

### 5.10 Karbonat-Sulfat-Chlorid-System

Das Verhalten von Zn, Pb und Cd ist in diesem System bis auf wenige Abweichungen analog zu demjenigen im Karbonat-Milieu. Insgesamt liegen die Löslichkeiten der einzelnen Metalle jedoch höher als im Karbonat-Chlorid-System.

Die Gesamtlöslichkeiten sind in Tab. 57 aufgelistet. Ein Vergleich der Gleichgewichtskonzentrationen zwischen dem Karbonat-Sulfat-Chlorid-System und dem Karbonat-Chlorid-System bei verschiedenen Temperaturen ist für Zn in Abb. 53a, b wiedergegeben. Wie am Beispiel des Zn weiterhin gezeigt wird (Abb. 53c), sind für die Löslichkeiten nahezu ausschließlich die Chloridkomplexe maßgebend, während Sulfatkomplexe kaum eine Rolle spielen.

Die Gleichgewichtskonzentrationen für Pb und Cd sind vergleichend in Abb. 54 und 55 dargestellt. Wie nachfolgende Tabelle belegt, spielt Sulfat in jedem Falle eine nur untergeordnete Rolle bei der Löslichkeit.

Löslichkeiten von Pb, Zn und Cd als Sulfatkomplex ( $\text{MeSO}_4^\circ$ ) im Vergleich zu den Gesamtgehalten ( $\text{Me}^{2+}$ ):

Verhältnis der Spezies	m NaCl				
	0	1	2	3	4
$\text{ZnSO}_4^\circ/\text{Zn}^{2+}$	.16	.07	.03	.01	4E-3
$\text{PbSO}_4^\circ/\text{Pb}^{2+}$	.05	.014	3E-3	E-3	4E-4
$\text{CdSO}_4^\circ/\text{Cd}^{2+}$	.19	2E-3	4E-4	E-4	4E-5

Die Tabelle erhellt eindeutig die rasche Abnahme der Bedeutung von Sulfat für die Löslichkeit bei zunehmender NaCl-Salzllast. Somit sind die für das Karbonatsystem erstellten Korrelations-schemata und Ausfällungsmodelle auf das Karbonat-Sulfat-System übertragbar und müssen daher nicht wiederholt diskutiert werden.



Tab. 57: Gleichgewichtssystem Pb-, Zn-, Cd-Karbonat; Dolomit, Sulfat, Chlorid; Gleichgewichtskonzentrationen von Pb, Zn, Cd (ppm)

Element	Pb			Zn			Cd		
log pCO <sub>2</sub>	-1	-2	-3.5	-1	-2	-3.5	-1	-2	-3.5
Temp.: 10 <sup>0</sup> C									
m NaCl 0	0.19	0.18	0.19	15.4	9.9	6.5	3.5E-3	2E-3	1E-3
1	0.57	0.41	0.28	33	22	17	0.37	0.23	0.11
2	2.0	1.9	0.7	75	48	31	1.7	1.0	0.48
3	5.1	3.0	1.3	171	102	53	4.6	2.7	1.1
4	9.5	5.1	1.9	310	167	71	9.2	4.9	1.8
Temp.: 25 <sup>0</sup> C									
m NaCl 0	0.3	0.29	0.29	13	8.3	5.3	4E-3	3E-3	2E-3
1	1.3	0.9	0.5	43	28	18	0.49	0.31	0.15
2	4.3	2.6	1.3	120	72	38	2.2	1.3	0.58
3	9.2	5.0	2.0	250	136	60	5.4	2.9	1.1
4	14	6.9	2.6	376	187	75	9.0	4.4	1.6
Temp.: 50 <sup>0</sup> C									
m NaCl 0	0.6	0.55	0.55	9.7	6.4	4.8	5E-3	3E-3	2E-3
1	3.9	2.5	1.5	70	43	25	0.7	0.41	0.21
2	10.1	5.6	2.9	195	107	55	2.5	1.4	0.66
3	15	7.9	3.9	305	156	79	4.8	2.4	1.2
4	19	9.5	4.7	382	192	97	6.7	3.4	1.7
Temp.: 80 <sup>0</sup> C									
m NaCl 0	1.1	1.1	1.1	7.6	5.9	8.4	6E-3	4E-3	2E-3
1	10.7	6.6	4.5	111	66	47	0.79	0.47	0.29
2	18	11	7.3	232	136	96	2.1	1.2	0.84
3	22	13	9.4	313	187	135	3.6	2.1	1.5
4	24	15	10.6	373	224	163	4.9	2.9	2.1

Abb. 54: Gleichgewichtskonzentrationen von Pb im System  
 Karbonat-Sulfat-Chlorid verglichen mit denjeni-  
 gen im System Karbonat-Chlorid

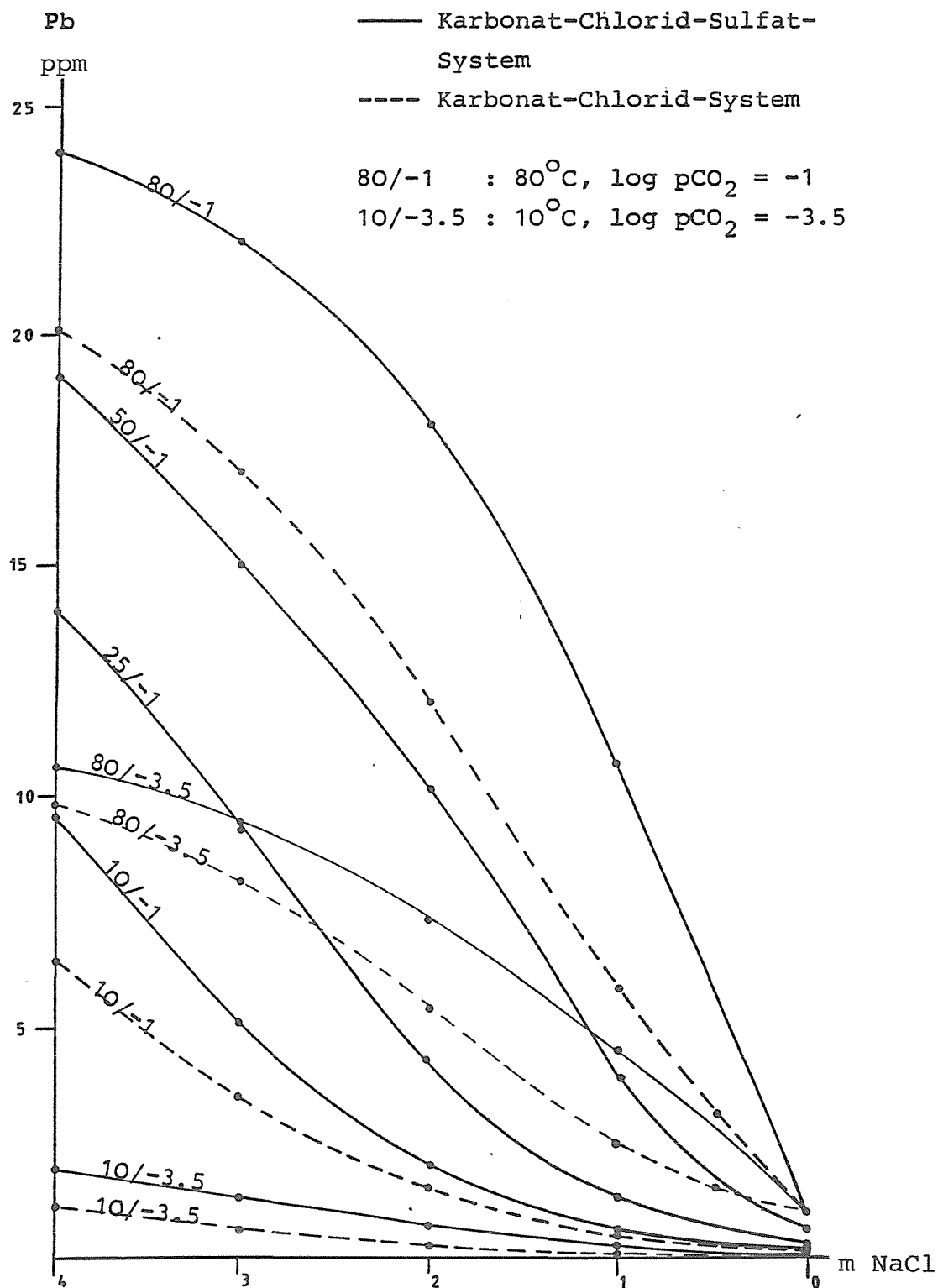
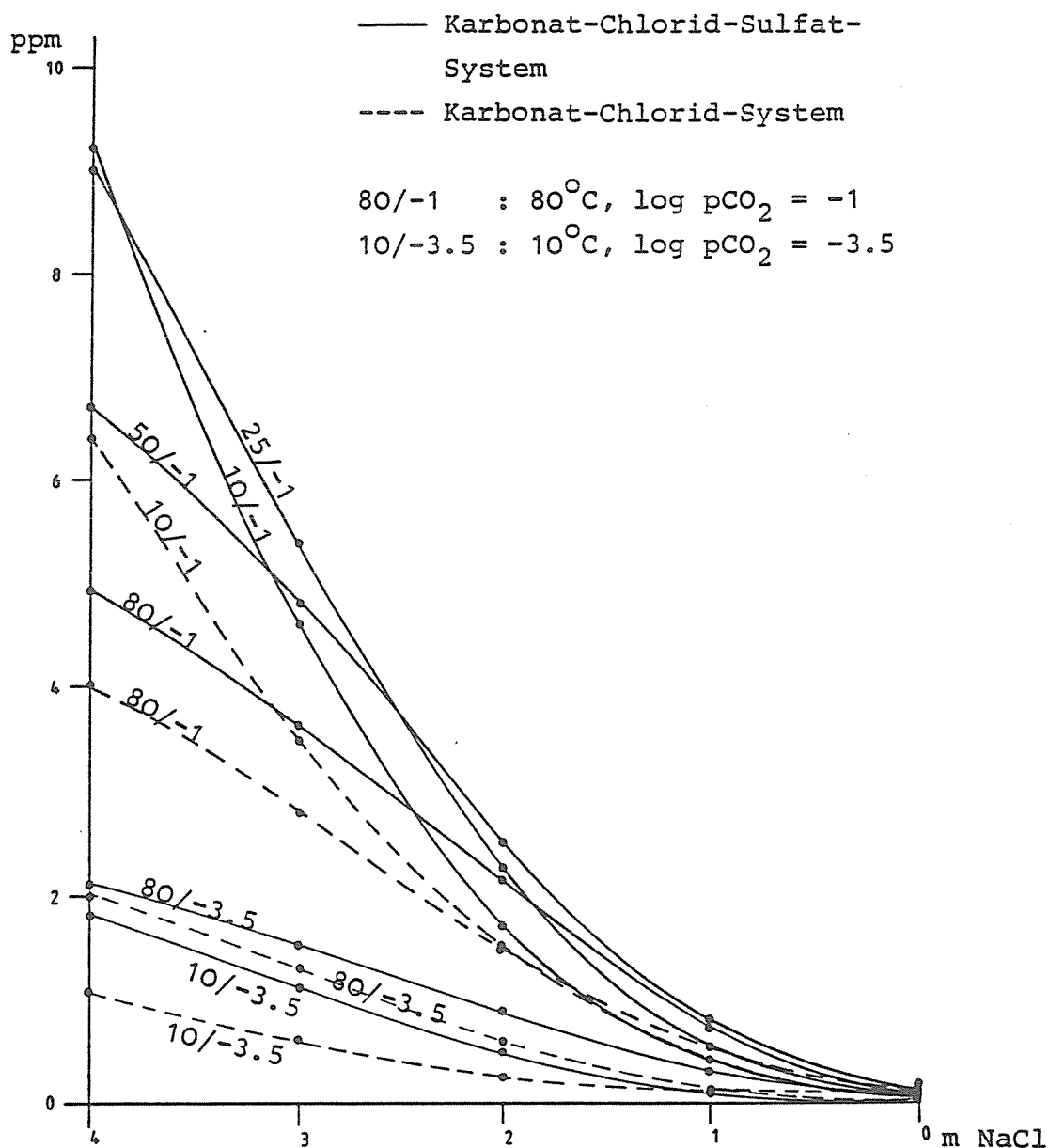


Abb. 55: Gleichgewichtskonzentrationen von Cd im System Karbonat-Sulfat-Chlorid verglichen mit denjenigen im System Karbonat-Chlorid (Konzentrationsangaben relativ, vgl. Abschn. 5.2)



## 6. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

### 6.1 Laugungsversuche von Schwarzschiefern (Mobilisierung)

#### 6.1.1 Methodik

Als Beitrag zur Beschreibung der Elementmobilisierung einerseits und zur Absicherung der Modellberechnungen sowie der Lösungsversuche im Karbonatsystem wurden Schwarzschiefer unterschiedlicher Provenienz und Zusammensetzung Laugungsversuchen unterzogen.

Folgende Schwarzschiefer standen zur Verfügung:

- Spessart (Sp),
- Polen, Kupferschieferbezirk Lubin (P),
- Werrasattel, Allendorf (W).

Alle Proben wurden in der Achatkugelmühle zerkleinert. Zur Gewährung der Vergleichbarkeit wurde für die Elutionsversuche lediglich die Fraktion 0.125-0.065 mm verwendet. Die Fraktion wurde vor den Elutionsläufen auf ihre Schwermetallgehalte analysiert (Angaben in ppm):

	Pb	Zn	Cd	Cu	Co	Ni	Fe
Sp	21300	16000	71	96	90	93	15400
P	130	440	-	56000	-	-	13100
W	270	50	5	480	480	470	-

(-: unter der Nachweisgrenze)

Die Spessart-Probe besteht überwiegend aus Illit mit einem geringen Anteil an Kaolinit. In Probe P liegen neben offenem Illit (mixed layer) noch kleine Mengen an Kaolinit und Kalk vor. Probe W führt hohe Kalk- und Quarz-Gehalte. Der Tonanteil besteht aus Illit. Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung stimmen die Proben mit Literaturdaten überein (TOURTELOT, 1963; HOLLAND, 1979; COVENEY & GLASCOCK, 1989).

Die Eluierungsversuche erfolgten nach DIN 19684 in fünf parallel laufenden Säulen. Abweichend von dem Verfahren nach DIN wurde das Probenmaterial im Verhältnis 1:1 mit natürlichem, hochreinem Quarzsand vermischt. Hiermit ist eine stetige Perkolation der Lösungen ohne Rückstau gewährleistet. Jeweils 5 g Probenmaterial wurde verwendet. Nach einer Konditionierungsphase des Materials in der Säule von 4 Tagen wurden ebenfalls abweichend von dem Verfahren nach DIN die Elutionslösungen sehr langsam auf die Proben gepumpt. Die Pump- bzw. Perkulationsrate betrug 10ml/Std. Jede Probe wurde in 10 Durchgängen mit jeweils 20 ml eluiert.

Folgende Lösungen wurden zur Perkolation verwendet:

- NaCl in den Konzentrationen: 4 m, 2 m, 1 m;
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 0.5 m
- bidestilliertes Wasser.

Da die zur Elution eingesetzten hohen Salzlasten bei der anschließenden Spurenanalytik grundsätzlich problematisch werden können (vgl. ZACHMANN, 1988), wurden die Übergangsmetalle mit dem Austauschharz Chelex 100 abgetrennt (KINGSTON et al., 1978, STURGEON et al., 1980). Die Analytik erfolgte mittels ICP-OES (Plasmaemission mit optischer Detektion; ARL 3520).

#### 6.1.2 Resultate

Die analytischen Resultate der Elutionsversuche der Spessartproben sind in Abb. 56-58 dargestellt. Wie aus den Abbildungen zu ersehen ist, sind die Ergebnisse der ersten beiden Probenläufe inkonsistent mit denjenigen der nachfolgenden. So sind z.B. bei der Spessartprobe die im ersten Elutionslauf durch die 1 m NaCl eluierten Konzentrationen an Zn und Cd höher als für 4 m NaCl. Im Fall von Pb wird das Elutionsmaximum erst nach Lauf 3 erreicht. Offensichtlich findet zu Beginn des Perkulationsprozesses erst allmählich eine Gleichgewichtseinstellung statt. Aus diesem Grund werden bei den nachfolgenden Überlegungen die Konzentrationen erst ab Lauf 3 berücksichtigt.

Abb. 56: Schwarzschiefer Spessart - aus 5 g Probe  
eluiertes Pb je 20 ml Elutionslösung; Elu-  
tionen mit unterschiedlichen Lösungen in  
insgesamt 10 Schritten

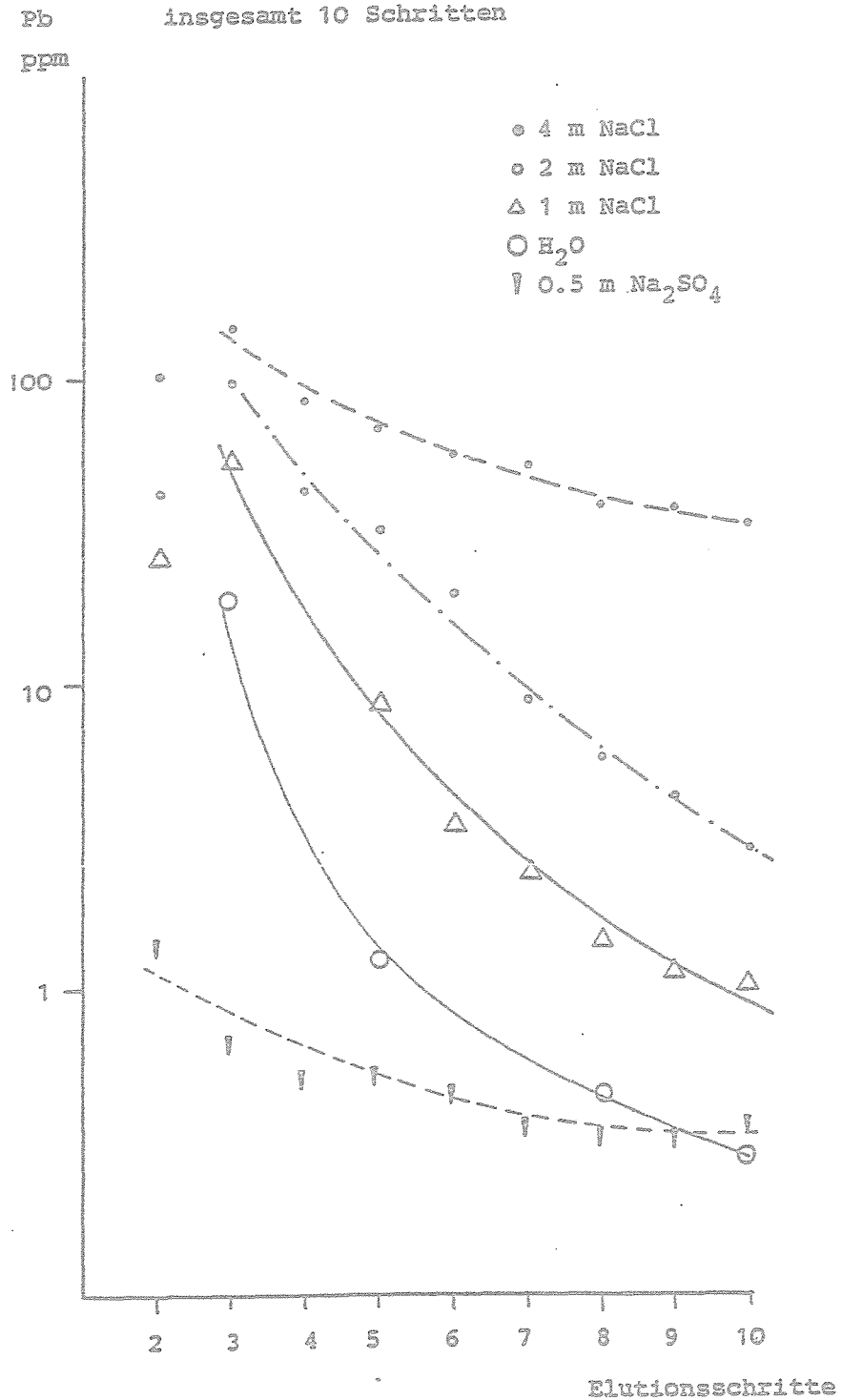


Abb. 57: Schwarzschiefer Spessart - aus 5 g Probe eluiertes Cd je 20 ml Elutionslösung; Elutionen mit unterschiedlichen Lösungen in insgesamt 10 Schritten; Signaturen vgl. Abb. 56

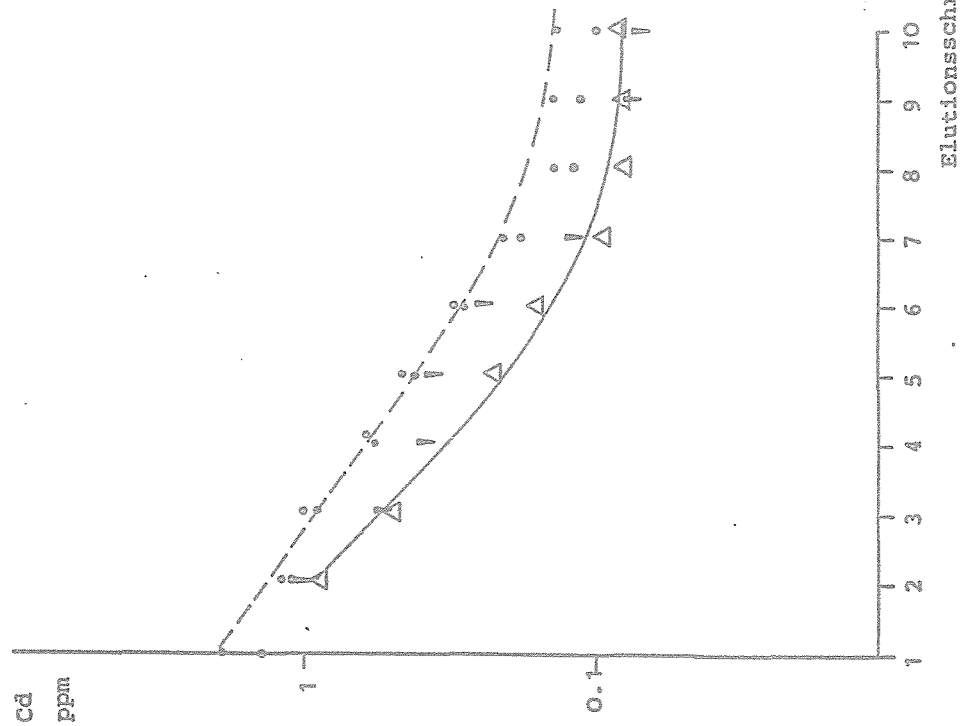
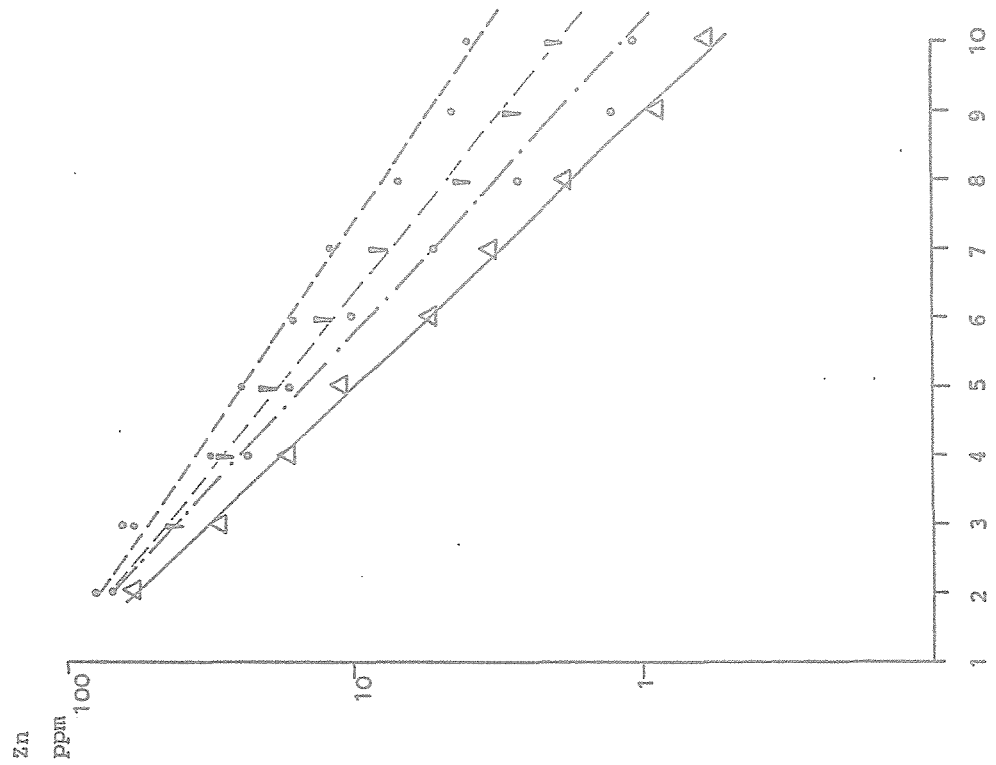


Abb. 58: Schwarzschiefer Spessart - aus 5 g Probe eluiertes Zn je 20 ml Elutionslösung; Elutionen mit unterschiedlichen Lösungen in insgesamt 10 Schritten; Signaturen vgl. Abb. 56



### Probe Spessart

Während des Versuchslaufes wurden in den fünf durchgeführten Parallelläufen folgende Gesamtkonzentrationen eluiert (ppm; ohne Berücksichtigung der ersten beiden Läufe; umgerechnet auf eine einzige Elution mit 20 ml):

	4 m NaCl	2 m NaCl	1 m NaCl	0.5 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
Zn	165	130	66	126	19
Pb	522	240	91	4	2.7
Cd	6.4	2.9	1.5	1.9	0.4

Zunächst ist festzustellen, daß durch nahezu alle Lösungen sehr große Mengen an Pb und Zn transportiert werden können. Die Mobilisierung von Pb durch Sulfat ist erwartungsgemäß gering.

Zwischen Chloridlast und mobilisierten Metallen besteht eine positive Korrelation. Allerdings liegt ein nahezu linearer Zusammenhang vor, welcher den theoretisch ermittelten Befunden der Berechnungen nicht entspricht. Nach diesen sollten die gelösten Anteile von Pb, Zn und Cd exponentiell mit der Chloridlast zunehmen. Die detaillierte Überprüfung der Resultate der einzelnen Probenläufe zeigt jedoch eine Entwicklung im Elutionsverhalten der Proben. Zu Beginn der Elution werden aus dem Material hohe Konzentrationen ausgewaschen. Vor allem hier besteht der lineare Zusammenhang zwischen Chloridlast und gelöstem Metall. Im Verlauf der Elutionsfolgen nähert sich das reale Verhalten dem theoretischen an, d.h., bei späteren Läufen liegen tatsächlich exponentielle Zusammenhänge vor. Dies wird vor allem bei Pb und Zn deutlich (Abb. 59). Hieraus folgt, daß trotz der Konditionierung des Probenmaterials nach Zufügen von Chloridlösungen sich erst im Laufe der Elutionen ein Gleichgewicht einstellt.

Aus den Versuchen geht weiterhin die hohe Affinität von Pb zur Bildung von Chloridkomplexen hervor. Im sulfatischen und wässrigen Milieu ist Pb nahezu immobil. Zn weist bei allen eingesetz-



Abb. 59: Schwarzschiefer Spessart - eluierte  
Konzentrationen je Elutionslauf

2,.....,10: Elutionslauf

—— Pb. ---- Zn

(10) - 10: Elutionslauf Zn; zur bes-  
seren Darstellung wurden  
die Meßwerte mit dem Fak-  
tor 10 dargestellt

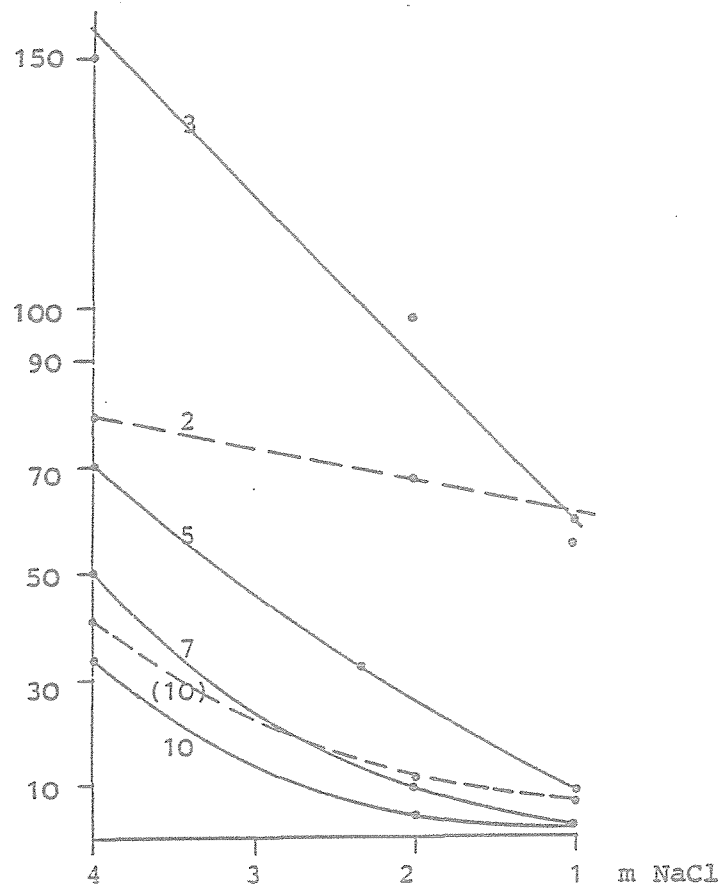
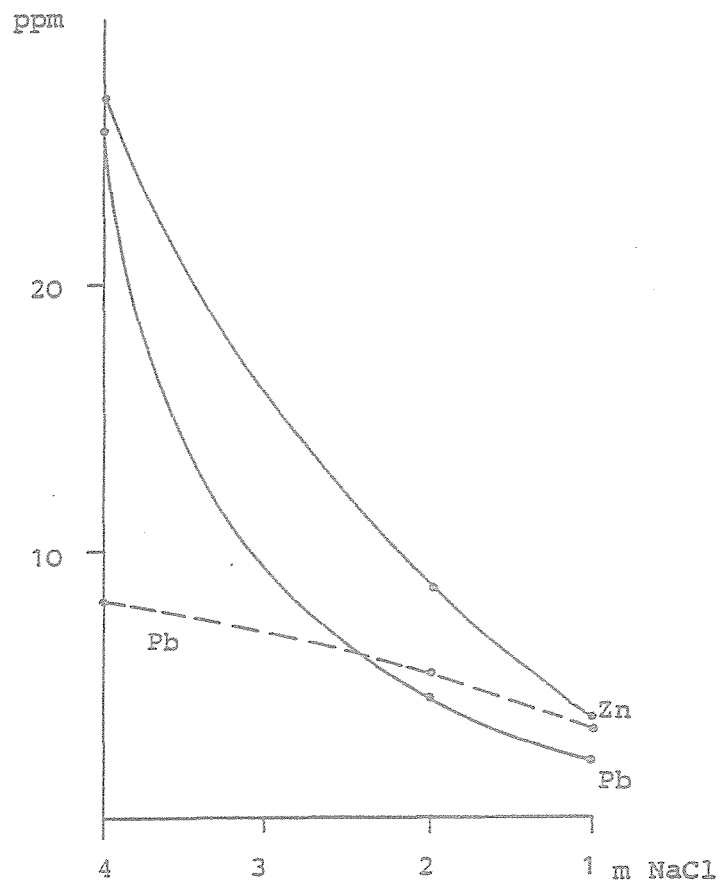


Abb. 60: Schwarzschiefer Polen und Werra -  
Gesamtelutionen mit NaCl-Lösungen  
unterschiedlicher Konzentration

—— Polen, Zn-Werte 50-fach überhöht  
---- Werra



ten Eluierungsmitteln, inklusive Wasser, relativ hohe Löslichkeiten auf. Cd ist nur bei hohen Salzlasten mobilisierbar.

#### Polen, Werra

Trotz der geringen Gehalte an Pb, Zn und Cd sowie der etwas anderen Phasenzusammensetzung der Probe P sind die Resultate für beide Proben generell identisch. Zwischen Chloridlast und Elutionsbetrag besteht positive Korrelation mit einer etwa logarithmischen Abhängigkeit.

Im Gegensatz zur Probe Spessart liegt für das Material aus Polen bereits für den ersten Elutionslauf ein logarithmischer Zusammenhang zwischen Salzlast und Metallelution vor. Dieser Befund entspricht denjenigen der letzten Elutionsläufe der Spessartprobe.

Die in den einzelnen Elutionsläufen insgesamt ausgewaschenen Konzentrationen betragen, umgerechnet auf eine einzige Elution mit 20 ml (ppm; vgl. Abb. 60; Probe P):

	4 m NaCl	2 m NaCl	1 m NaCl
Pb	25.7	4.5	2.1
Zn	0.5	0.2	(0.07)
Cd	0.5	0.2	(0.06)

(Klammerwerte: auf Grund sehr geringer Konzentrationen in den Einzelelutionen sind die Daten als halbquantitativ einzuschätzen).

Im Gegensatz zu den Proben Spessart und Polen, die nahezu ausschließlich aus Schichtsilikaten bestehen, zeigt die kalkhaltige Probe aus dem Werrasattel einen einfachen linearen Zusammenhang zwischen eluierten Anteilen und Salzgehalten der Lösungen. Die eluierten Gehalte sind, umgerechnet auf einen einzigen Durchlauf wie folgt (ppm; vgl. Abb. 60):

	4 m NaCl	2 m NaCl	1 m NaCl
Pb	8.1	5.5	3.3
Zn	(.28)	-	-

Die geringen Zn- und Cd-Gehalte resultieren in sehr niedrigen Konzentrationen der Einzelelutionen, so daß keine quantitativen Angaben möglich sind.

Die beiden nahezu reinen Schichtsilikate (Spessart, Polen) bestätigen in ihrem Verhalten qualitativ die theoretisch abgeleiteten Befunde, wonach Lösungen mit zunehmenden Salzlasten nicht-linear erhöhte Buntmetallgehalte führen. Als Ursache für das abnorme Verhalten der Werraproben kann eine karbonatische Bindungsform im Gegensatz zur adsorptiven Bindung bei den Schichtsilikaten angenommen werden. Die genauere Untersuchung zu den Bindungsformen in den einzelnen Proben steht noch aus. Prüfungsmethoden zu der Art der Bindungsform werden u.a. vorgeschlagen von FÖRSTNER & WITTMANN (1981), FÖRSTNER (1981) und FÖRSTNER & CALMANO (1982).

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß in jedem Fall aus allen Materialien mit konzentrierten Salzlösungen hohe Metallgehalte mobilisiert werden. Im Falle hoher Salzlasten sind die Gehalte an Übergangsmetallen so hoch, daß selbst bei sehr geringem  $H_2S$ -Angebot das Aktivitätsprodukt der Sulfide überschritten wird und Ausfällung erfolgt.

Die Resultate der Elutionsläufe bestätigen überdies die wesentlichen Ergebnisse der Modellberechnungen. Nach diesen ist bei niedrigen Temperaturen mit Erhöhung der Salzlast die logarithmische Zunahme der Löslichkeit von Pb, Zn und Cd zu erwarten. Das mathematisch prognostizierte Modell der Übersättigung einer Lösung bei Verdünnung wird durch diese einfache Versuchsreihe bestätigt. Außerdem wird belegt, daß Salzlösungen aus Schwarzschiefer genügend hohe Metallkonzentrationen führen, um andernorts Erze präzipitieren zu können. Voraussetzung für hohe Me-

tallkonzentrationen ist jedoch, daß frische, noch nicht gelaugte Schiefer der plötzlichen Zufuhr von Solen ausgesetzt werden.

## 6.2 Gleichgewichtsversuche mit Pb-, Zn-, Cd-Karbonat und Kalk

In Fortführung und zur Absicherung der Laugungsversuche von Schichtsilikaten mit undefinierter Bindungsform wurden Untersuchungen zur Gleichgewichtseinstellung von Pb, Zn und Cd bei Vorliegen karbonatischer Bindung vorgenommen (Smithsonit, Cerussit, Otavit).

Im einzelnen wurden für die Versuche verwendet:

- Smithsonit, Sardinien;
- Cerussit, Bad Ems/Lahn;
- Kalk, Blankenrode bei Arolsen, Cenoman;
- $\text{CdCO}_3$ , Fa. Merck, p.A.

Alle Phasen wurden röntgenographisch überprüft.

Beim Ansatz der Versuchsreihe war natürlicher Otavit nicht erhältlich. Obwohl sich das ersatzweise verwendete  $\text{CdCO}_3$  (Merck) röntgenographisch als ausschließlich aus Otavit bestehend erwies, enthält es im spurenanalytischen Maßstab leicht wasserlösliche Anteile einer weiteren Cd-Verbindung. Trotz mehrwöchiger Laugung in des öfteren erneuerten Lösungen mit unterschiedlichen Salzgehalten konnte für Cd in den Gleichgewichtsversuchen keine Stabilität erreicht werden. Cd wurde in die Reihe daher nur versuchsweise einbezogen.

Die Versuchsdurchführung gliederte sich in

- a) Lösungsversuche bei verschiedenen Salzlasten, Temperaturen und  $\text{CO}_2$ -Partialdrucken. Die Versuche wurden bis zur Gleichgewichtseinstellung durchgeführt.
- b) Ausfällungsversuche bei verschiedenen Verdünnungsgraden, Temperaturen und  $\text{CO}_2$ -Partialdrucken. Ausgangsmaterial sind die bei a) erhaltenen Lösungen.

### 6.2.1 Lösungsversuche

#### 6.2.1.1 Methodik

Um von vergleichbaren Voraussetzungen auszugehen, wurde von den Mineralen die Fraktion 0.125-0.065 mm verwendet. Alle eingesetzten Materialien wurden in mehrfach erneuerten Lösungen mit verschiedenen Salzlasten und CO<sub>2</sub>-Partialdrucken mindestens über 10 Tage vorkonditioniert.

Die Karbonate wurden mengenmäßig zu gleichen Teilen verwendet. Der Ansatz der Gleichgewichtslösungen erfolgte jeweils mit 1 l bidestillierten Wassers. Zur Temperaturkonstanthaltung diente ein Wasserbad mit  $\pm 2$  °C Schaltgenauigkeit. Die Umwälzung der Lösung erfolgt über Teflon-ummantelte Magnetührer.

Nach mehreren Vorversuchen erwies sich die Aufsalzmethode als am einfachsten, genauesten und effizientesten. Hierbei wird die Equilibrierung der Minerale bei einer bestimmten Temperatur und fixem pCO<sub>2</sub> zunächst in reinem Wasser begonnen. Täglich wurde zur Analytik 1 ml entnommen. Das Gleichgewicht wurde als erreicht angesehen, wenn an fünf aufeinanderfolgenden Meßtagen gleichbleibende Konzentrationen an Pb, Zn und Cd in der Lösung vorlagen. Z.T. wurde zur Absicherung der Ergebnisse dem Bodenkörper noch neues Pb- und Zn-Karbonat zugefügt. Wie zu erwarten, erbrachte diese Zufügung in keinem Fall eine Konzentrationsänderung der Gleichgewichtslösung.

Nach Erreichen der Konzentrationskonstanz wurde, ohne Änderung der übrigen Bedingungen, der Lösung in 1 m-Schritten NaCl (Merck, p.A.) zugefügt und jeweils der Versuch wieder bis zum Vorliegen des Gleichgewichts (Konzentrationskonstanz) durchgeführt. Die Salzlast wurde auf diese Weise bis zu 4 m NaCl erhöht (ca. 24 %-ige Lösung).

Alle Messungen erfolgten unmittelbar nach Abnahme und Filterung (0.1 µm) der Meßlösung in Teflongefäße mittels ICP-OES. Bei mehrstündiger Verzögerung zwischen Probenabnahme und Messung

wurden z.T. schon signifikante Konzentrationserniedrigungen einzelner Elemente in der abgenommenen Meßlösung festgestellt, insbesondere für Pb.

#### 6.2.1.2 Meßergebnisse

Die Gleichgewichtskonzentrationen von Pb und Zn in Abhängigkeit von Temperatur, m NaCl und  $p\text{CO}_2$  sind in Abb. 61 dargestellt. Der in der gleichen Abbildung wiedergegebene Konzentrationsverlauf für Cd stellt die Gehalte beim Erreichen des Gleichgewichtes für Zn- und Pb-Karbonat dar. Wie bereits ausgeführt, fand beim Halten der jeweiligen Bedingungen über längere Zeiträume (mehrere Tage) eine langsame Konzentrationserhöhung für Cd statt, während Pb und Zn stabil blieben.

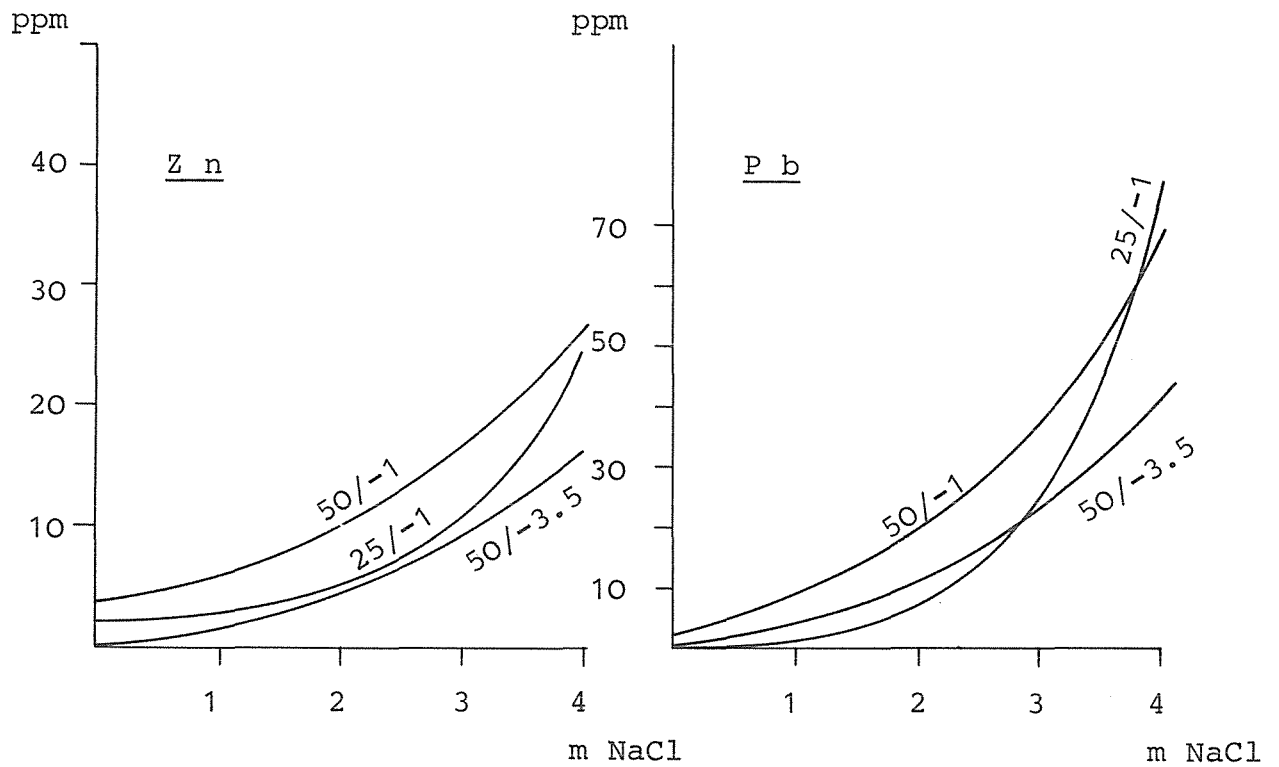
Für alle drei Elemente ist die aus den Modellbetrachtungen prognostizierte logarithmische Zunahme der Löslichkeit des Buntmetallkarbonats bei steigender Salzlast evident. Der Befund ist besonders bei niedriger T ausgeprägt, während sich bei Erhöhung der T auf 50 °C ein einfacher linearer Zusammenhang ausbildet, wie dies ebenso recht genau den Modellberechnungen entspricht. Außerdem bestätigt sich die Erhöhung der Löslichkeit mit zunehmendem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck.

In nachfolgender Tabelle sind die Elementverhältnisse von Zn und Pb zwischen Lösungen mit 2 m und 4 m NaCl verglichen, wobei die theoretischen Resultate neben die experimentellen Befunde gestellt sind ( $\text{Zn}_{4\text{m}}$  = Zn-Konzentration in 4 m NaCl):

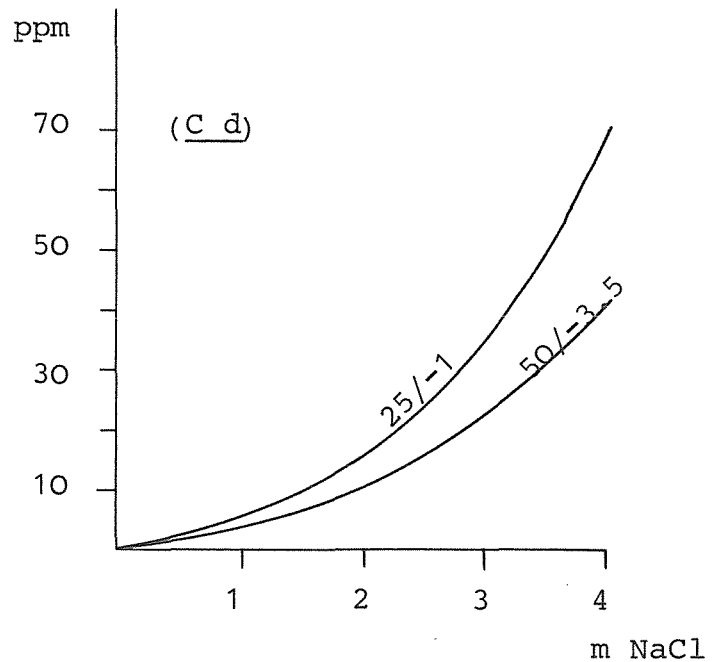
T °C	log $p\text{CO}_2$	Zn <sub>4m</sub> / Zn <sub>2m</sub>		Pb <sub>4m</sub> / Pb <sub>2m</sub>	
		theor.	exper.	theor.	exper.
25	-1	3.6	4.8	3.6	12.8
"	-3.5	2.9	-	2.8	-
50	-1	2.7	2.6	2.5	3.4
"	-3.5	2.6	4	2.4	3.8

(theoretische Werte nach Tab. 56).

Abb. 61: Gleichgewichtsversuche bei Aufsalzung mit NaCl  
in Gegenwart von Kalk, Otavit, Cerussit und  
Smithsonit; Löslichkeiten in Abh. von T und  $p\text{CO}_2$



A/-B: A - Temperatur  
(°C)  
B - log  $p\text{CO}_2$  (atm)  
(Cd): Anmerkungen zu Cd-  
Gleichgewicht vgl.  
Text





Die experimentellen Befunde bestätigen die theoretischen Ergebnisse insofern, als die Löslichkeiten von Pb und Zn in 4 m NaCl mehr als doppelt so hoch liegen wie in 2 m NaCl. Ebenso werden die Resultate der Laugungsversuche von Schwarzschiefern bestätigt, die in gleicher Weise die nichtlineare Zunahme der Metallgehalte mit der Aufsalzung der Elutionslösungen zeigen.

Bei Verdünnung einer 4 m NaCl-Lösung, die im Gleichgewicht mit den eingesetzten Karbonaten steht, werden also in jedem Fall Pb und Zn ausfallen. Die Ausfällungstendenz bei Verdünnung ist umso intensiver, je größer das Verhältnis  $Me_{4m}/Me_{2m}$  liegt (Me = Erzmetallkonzentration). Sie ist somit als besonders hoch bei niedriger Temperatur und hohem  $pCO_2$  zu erwarten. Den experimentellen Resultaten entsprechend müßte die Ausfällung von Pb sehr intensiv erfolgen, da der ermittelte Wert weit höher als der theoretische liegt. Im Rahmen der Unsicherheiten der Basisdaten sind die übrigen theoretischen Werte als vergleichbar mit den experimentellen Befunden anzusehen.

Die Gegenüberstellung von berechneten und experimentell ermittelten Absolutkonzentrationen weist erhebliche Differenzen auf. So gelten bei 25 °C und  $pCO_2 = 10^{-1}$  atm folgende Konzentrationen (ppm):

m NaCl	0	1	2	3	4
Zn berechnet	4	8	15	30	46
Zn experim.	2.5	3	5.5	11	24
Pb berechnet	0	0.9	2.8	5	8.7
Pb experim.	0	0.7	6	25	77

Für 50 °C und  $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  gelten (ppm):

m NaCl	0	1	2	3	4
Zn berechnet	2	10	27	50	72
Zn experim.	0	1,5	4.5	9	16
Pb berechnet	0	0.8	1.5	2.6	3.6
Pb experim.	0	4	18	24	42

Den experimentellen Meßresultaten entsprechend wären somit die Gleichgewichtskonstanten in den verwendeten Rechnerprogrammen für Zn um ca. den Faktor 3-6 zu hoch, für Pb um bis ca. zum Faktor 10 zu niedrig angesetzt. Diese Faktoren entsprechen jedoch tatsächlich den bereits diskutierten Unsicherheiten bei der Bestimmung der Bildungsenergien der Karbonatphasen. Aus dem Vergleich von berechneten und experimentell ermittelten absoluten Konzentrationen wird evident, daß die Unsicherheit der Basisdaten die Berechnung absoluter Konzentrationen von Spurenelementgehalten in komplexen Systemen nicht zulassen. Für den wesentlichen Zweck der theoretischen Modellierungen, nämlich die qualitative Nachzeichnung von Prozessen und Trends, sind die Ausgangsdaten jedoch völlig hinreichend.

Aus der Gegenüberstellung der Verhältnisbildungen ( $\text{Zn}_{4\text{m NaCl}} / \text{Zn}_{2\text{m NaCl}}$ ) geht definitiv die Bedeutung und Richtigkeit der theoretischen Modellierungen zur qualitativen Prognose von geochemischen Prozessen hervor. Da für die vorliegende Untersuchung das Problem der Übersättigung bei Verdünnung maßgebend ist und weniger die absolute Konzentration, sollen die Ursachen der Differenzen zwischen theoretischen und experimentellen Befunden nicht weiter diskutiert werden.

## 6.2.2 Ausfällungsversuche

### 6.2.2.1 Methodik

Die Zuverlässigkeit experimenteller Untersuchungen wird durch die Umkehrung von Reaktionsabläufen überprüft. In vorliegender Studie waren Lösungsversuche im Chlorid-Karbonatmilieu (Kalk, Pb-, Zn-, Cd-Karbonat) unter folgenden Bedingungen bis zur Sättigung in 4 m NaCl vorgenommen worden:

25 °C;  $\log p\text{CO}_2 = -1$  (Lösung A2);

50 °C;  $\log p\text{CO}_2 = -3.5$  (Lösung B1);

50 °C;  $\log p\text{CO}_2 = -1$  (Lösung B2).

Zur Verifizierung der Modellberechnungen wurde in Umkehrung der Lösungsversuche das Verhalten der gesättigten Lösungen bei Änderung der Parameter

- Matrixkonzentration (Verdünnung),
- $\text{CO}_2$ -Partialdruck,
- Temperatur

untersucht. In Analogie zur logarithmisch zunehmenden Löslichkeit muß die Reduzierung der Parameter generell Übersättigung zur Folge haben. Für die vorliegende Untersuchung sind vor allem die Auswirkungen der Verdünnung von Bedeutung.

Die Umkehrung der Aufsalzungsversuche läßt eine Reihe von Variationen zu, die eingeschlagen wurden, soweit sie für natürliche Prozesse relevant sind. Da die mit den Lösungen A2 und B1 einsetzenden Versuchsreihen ähnliche Resultate ergaben, welche überdies den Modellberechnungen entsprechen, wurde Versuchsansatz B2 nur partiell und testweise durchgeführt. Versuchsreihe A1 ist in B1 enthalten (A1: 25° C,  $\log p\text{CO}_2 = -3.5$  atm).

Die Verdünnungen erfolgten einerseits mit destilliertem, andererseits mit kalkgesättigtem Wasser ("Kalkwasser"), wobei die Zusätze auf denselben  $p\text{CO}_2$  gebracht waren wie die zu verdünnende Lösung. Das Gleichgewicht der zugefügten Kalklösung wurde jeweils bei Bedingungen eingestellt ( $p\text{CO}_2$ , T), wie sie der

Equilibrierung der hochsalinaren Pb-Zn-Cd-Ausgangslösungen entsprachen. Der Zusatz von Kalkwasser hat die Konzentrationsverringerung von Pb, Zn, Cd und Chlorid zur Folge, während die Karbonatsättigung erhalten bleibt. Bei den mit destilliertem Wasser versetzten Proben wird auch die Kalksättigung reduziert.

Als weitere Variante wurden die Ausfällungsversuche mit Kalk als Bodenkörper durchgeführt. Somit resultieren zu jeder Sättigungslösung sechs Ansätze für die Ausfällungsversuche:

- = mit Kalk als Bodenkörper (K):
  - Referenzlösung unverdünnt (R);
  - Lösung mit destilliertem Wasser (1+1) verdünnt (w);
  - Lösung mit Kalkwasser (1+1) verdünnt (k);
- = ohne Kalk: Lösungen R, w, k.

Alle Lösungen wurden unmittelbar vor deren Verwendung in den Ausfällungsversuchen filtriert ( $0.1 \mu\text{m}$ ). Zur Vermeidung von Adsorptionseffekten wurden die Versuchsreihen in vorkonditionierten (4 m NaCl) Teflongefäßen durchgeführt. Die Ausfällungsläufe wurden in bestimmten Zeitabständen auf ihre Zusammensetzung überprüft (Analytik: ICP - OES). Der analytische Ansatz geht von der Annahme aus, daß der Konzentrationsschwund der Lösungen ohne Bodenkörper lediglich auf Ausfällung beruht und somit Adsorptionseffekte keine Rolle spielen.

Bei dem Versuchsansatz mit Kalk als Bodenkörper ist mit dessen Oberflächenaktivität zu rechnen. Um zumindest zuverlässige Relativaussagen zu erhalten, wurde vorkonditionierter Kalk einheitlicher Kornfraktion den Lösungen in gleicher Menge zugesetzt.

Zu Beginn der Versuchsreihen erfolgte die Überprüfung der Konzentrationen in kürzeren Zeitabständen. Mit Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Meßintervalle auf mehrere Tage ausgedehnt. In den Darstellungen zum Ablauf der Ausfällungsversuche sind grundsätzlich prozentuale Anteile der gesättigten Ausgangslösungen wiedergegeben, wobei auch die theoretischen (und anfänglich auch tatsächlichen) Gehalte der verdünnten

Lösungen als 100 % gesetzt sind.

#### 6.2.2.2 Resultate

##### Aussfällungsversuche Lösung B1

Dieser Versuchslauf ist einfach durchführbar und daher mit nur wenigen Störeinflüssen, wie sie bei einfachen apparativen Ausstattungen z.B. bei der Perkolation mit CO<sub>2</sub>-Gas auftreten können, behaftet. Somit sind die Resultate auch bei langzeitigem Lauf als besonders zuverlässig einzustufen.

Einstellung des Gleichgewichtes der Ausgangslösung unter folgenden Bedingungen:

$\log p_{\text{CO}_2}$  = -3.5 atm

T = 50 °C

NaCl = 4 m

Gleichgewicht mit: Kalk, Cerussit, Smithsonit, (?Otavit).

Die Ausfällungsversuche wurden zunächst für 24 Tage bei 50 °C durchgeführt, anschließend für weitere 41 Tage bei 20 °C.

##### Zink

Als Referenz wurde über den gesamten Versuchsablauf die Ausgangslösung benutzt.

Den thermodynamischen Berechnungen entsprechend ist für das Gleichgewichtssystem Kalk-Smithsonit in 4 m NaCl bei Temperaturrückgang von 50 °C auf 25 °C mit einer Reduktion der Löslichkeit auf 65 % zu rechnen (Abb. 31b). Im vorliegenden Fall würde dies einer Konzentrationsverringerung von ursprünglich 15 ppm auf ca. 10 ppm entsprechen. Dieser Wert wurde bei der Referenzlösung nicht erreicht (Abb. 62). Möglicherweise sind längere Zeiträume zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderlich.

Eindeutig ist jedoch die weitere Entsprechung von experimentellem und theoretischem Befund: Nach Verdünnung der Ausgangslösung liegt nach kurzer Einstellzeit eine niedrigere Konzentration vor

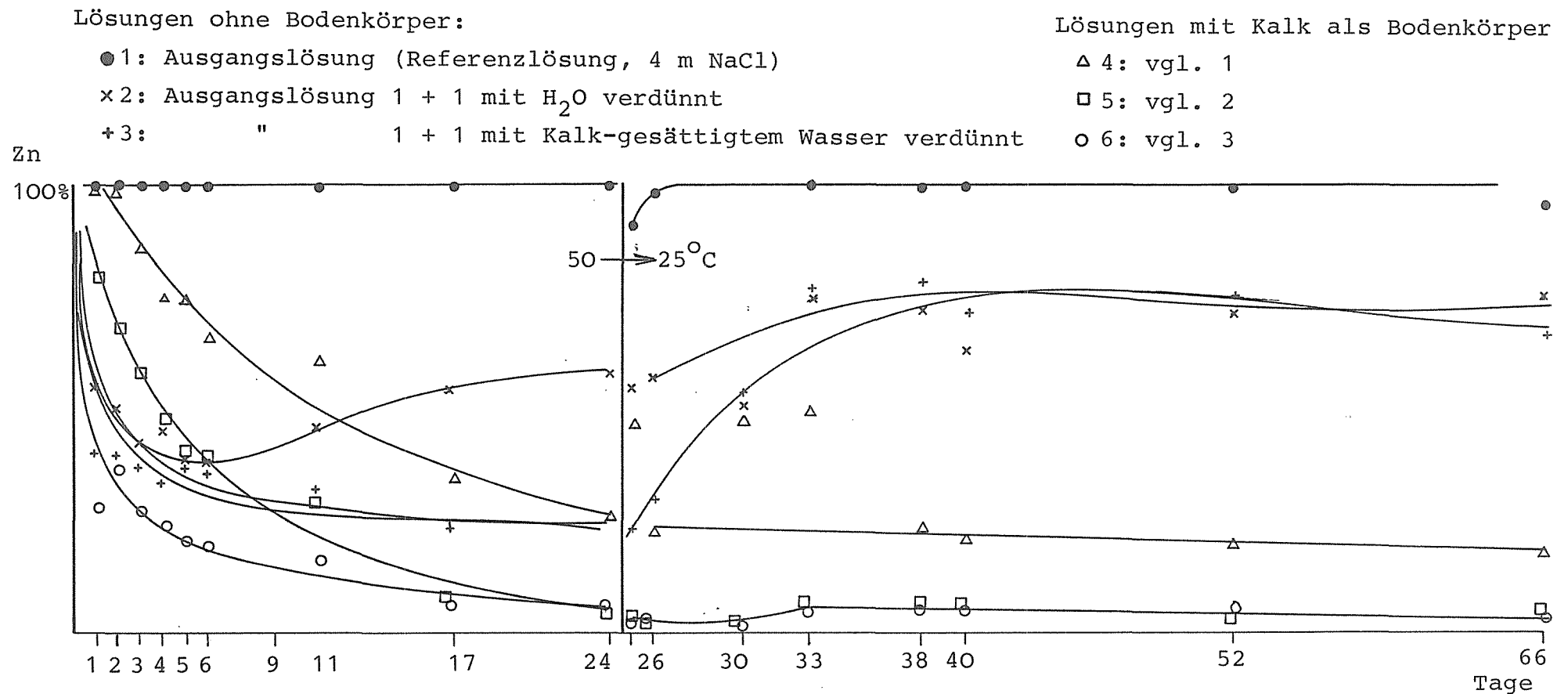


Abb. 62: Ausfällungsversuche aus Gleichgewichtslösung - Verlauf der Zn-Konzentration

Ausgangslösung: Equilibrierung von Pb-, Zn-, Cd-Karbonat und Kalk in 4 m NaCl bei 50°C und  $\log p\text{CO}_2 = -3.5$  (Luft); nach 24 Tagen Laufzeit Reduzierung der Temperatur auf 25°C

Lösungen 1 - 3: ohne Bodenkörper; Lösungen 4 - 6: Kalk als Bodenkörper

Lösungen 1 u. 4: Referenzlösungen unverdünnt (4 m NaCl); Lösungen 2, 3, 5, 6: verdünnt 100 %: Lösungen 1 und 4 = 15 ppm Zn, Lösungen 2, 3, 5, 6: 7.5 ppm Zn

als dies der Verdünnung entspricht. Im vorliegenden Fall (Abb. 62) weist die mit Kalkwasser (ohne Kalk-Bodenkörper) auf 50 % verdünnte Ausgangslösung anstelle der zu erwartenden 7.5 ppm Zn nurmehr ca 1.7 ppm Zn auf (50 °C). Die rasche Abnahme der Zn-Konzentration nach Zusatz von Kalkwasser indiziert eine rasche Ausfällung. Jedoch ist die Konzentrationsreduktion auf nur 22 % des zu erwartenden Wertes stärker als die Berechnungen ausweisen. Nach diesen wäre bei 50 °C eine Reduktion auf lediglich 72 % zu erwarten.

Bemerkenswert ist das Verhalten der mit destilliertem Wasser verdünnten Lösung. Die Konzentrationsabnahme der gelösten Spezies ist nicht so intensiv wie bei Zusatz der kalkgesättigten Lösung. Vor allem ist jedoch nach Durchlaufen eines Lösungsminimums wieder die Zunahme der gelösten Spezies festzustellen. Eine definitive Klärung dieses Phänomens bedarf der Durchführung weiterer Meßreihen.

Die thermodynamischen Berechnungen weisen eine Zunahme von gelöstem Zn bei der Abkühlung von Gleichgewichtslösungen nur bei Abwesenheit von Chlorid aus (Abb. 29 und 31). Experimentell tritt jedoch bei Abkühlung auch für die 2 m NaCl eine Zunahme der Zn-Konzentration auf. Der experimentelle Befund indiziert möglicherweise einen Bereich von Übergangsbedingungen, der von den Berechnungen nicht erfaßt ist. Er wird durch geringe Chloridkonzentrationen bei Einhaltung der Karbonatsättigung gekennzeichnet.

In jedem Fall bestätigen alle Versuchsläufe die theoretisch abgeleitete Prognose, wonach im Karbonat-Chlorid-System verdünnte Lösungen eine geringere Zn-Konzentration führen, als es dem Verdünnungskoeffizienten entspricht. Somit steht Zn zur Ausfällung zur Verfügung und kann leicht fixiert werden. Die Übersättigung ist im höher temperierten Bereich stärker; bei niedrigen Temperaturen kann Zn wieder mobilisiert und weiter ausgebreitet werden.

In Gegenwart von Kalk als Bodenkörper verhält sich Zn prinzipiell nur wenig unterschiedlich zur Versuchsreihe ohne Bodenkörper. Die Gesamtkonzentration von Zn nimmt zwar in der unverdünnten Referenzlösung deutlich über die Zeit ab und erreicht nach 4-5 Wochen einen stabilen Wert. Ursache für diese Konzentrationsabnahme kann in der Oberflächenaktivität einerseits, dem Einbau von Zn in das Karbonatgitter andererseits liegen (vgl. Diskussion). Ähnlich wie bei den Lösungen ohne Kalk-Bodenkörper nimmt die Konzentration in der mit destilliertem Wasser versetzten Probe (Kw) langsamer ab als in der Kk-Lösung, ohne daß jedoch der Kw-Ansatz ein Minimum durchläuft. Da die Kw-Lösung zu jedem Zeitpunkt mit Karbonat gesättigt ist, die w-Lösung jedoch hinsichtlich der Karbonatsättigung um 50 % reduziert ist, resultiert aus dem unterschiedlichen Verhalten der bis auf die Gegenwart von Kalk identischen Ansätze die wesentliche Funktion von gelöstem Karbonat für die Zn-Präzipitation. Im Falle der Karbonatuntersättigung (Lösung w) führt offensichtlich der Chloridanteil zur Lösungsdominanz, während bei Karbonatsättigung die Präzipitation begünstigt wird.

Da solche Details nicht das Anliegen dieser Studie sind, sollen sie in einer weiteren Arbeit ausführlicher experimentell belegt und diskutiert werden. Hervorzuheben ist jedoch, daß auch dieser Versuchsansatz den theoretischen Befund bestätigt, wonach bei Lösungsverdünnung im vorgegebenen Milieu Ausfällung erfolgen wird. So erreichen die auf 50 % verdünnten Lösungen lediglich ca. 25 % ihres Zn-Sollwertes (0.4 anstelle 1.6 ppm). Transport setzt daher grundsätzlich hohe Salinität voraus, während der Zusatz meteorischer Wässer Ausfällung hervorrufen wird.

#### Blei (Abb. 63)

Das im gleichen Versuchsansatz überprüfte Verhalten von Pb bestätigt ebenso wie dasjenige von Zn die Prognosen der thermodynamischen Modellierungen. In jedem Falle liegen die Konzentrationen in den verdünnten Lösungen niedriger als es der Verdünnung entspricht. Transport kann daher nur in konzentrierten NaCl-Lösungen erfolgen, während die Zufuhr von meteorischem oder Kalk-gesättigtem Wasser Ausfällung verursacht.



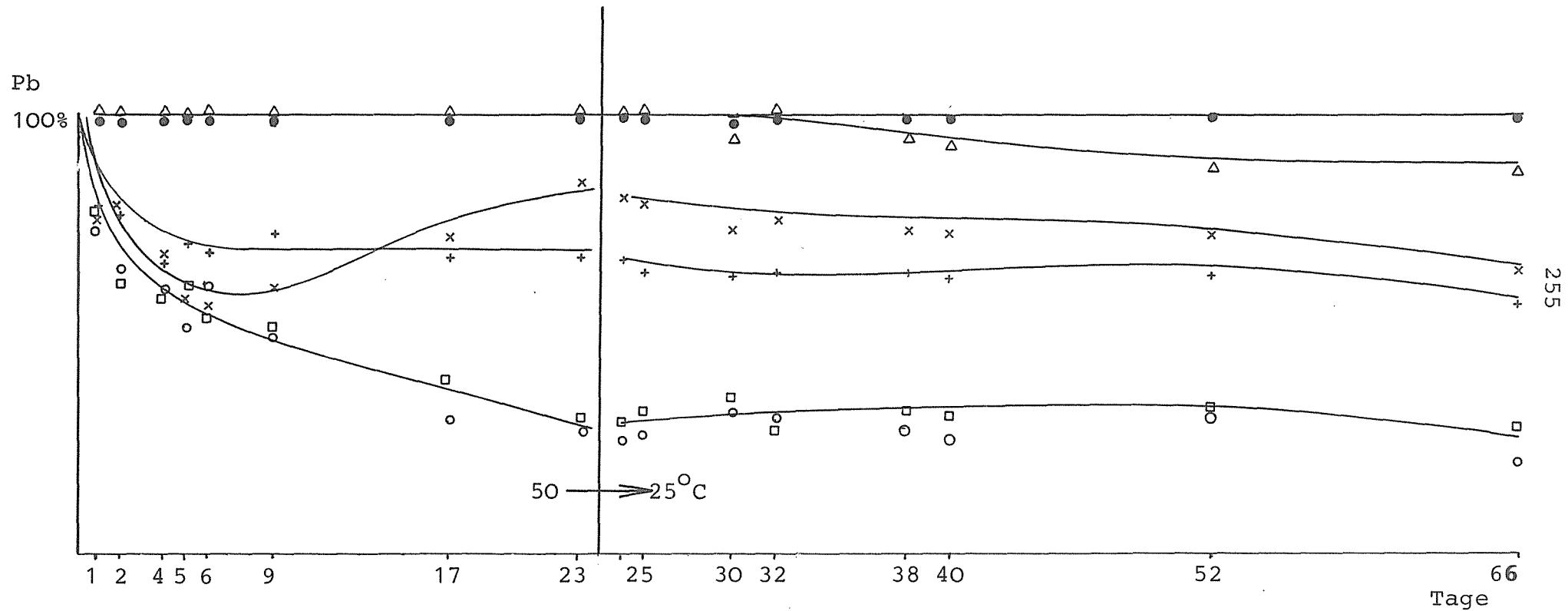


Abb. 63: Ausfällungsversuche aus Gleichgewichtslösungen - Verlauf der Pb-Konzentration  
 Ausgangslösung und Versuchsansatz vgl. Abb. 61 (Zn)  
 Signaturen wie Abb. 61  
 100%: Lösungen 1 und 4 = 35 ppm Pb, Lösungen 2, 3, 5, 6 = 17.5 ppm Pb

Wie auch die Berechnungen ausweisen, zeigt Pb kein T-abhängiges Lösungsminimum. Bei Abkühlung wird daher Pb im Gegensatz zu Zn nicht remobilisiert. Auffällig ist wieder das zeitabhängige Lösungsminimum der Lösung w (Verdünnung mit Wasser, kein Kalk-Bodenkörper). Während jedoch die Gegenwart von Kalk zur Fixierung von Zn auch aus hochkonzentrierten Chloridlösungen führt, scheint die Stabilität der Pb-Chloridkomplexe die Karbonatfixierung zu unterdrücken. Die Stabilität der Bleichloridkomplexe liegt somit höher als diejenige von Zn.

Bei Verdünnung und der damit verbundenen quantitativen Reduzierung der Chloridkomplexe spielt die Anwesenheit von Kalk eine entscheidende Rolle. Unter diesen Bedingungen gehen die Pb-Konzentrationen auf 30 % des zu erwartenden Wertes zurück, während ohne Kalk lediglich eine Reduzierung auf 70 % erfolgt.

#### Diskussion

Wie aus beiden Versuchsreihen hervorgeht, fallen aus chloridischen Solen, die mit Pb-, Zn- und Cd-Karbonat gesättigt sind, bei Verdünnung mit meteorischen und Kalk-gesättigten Lösungen Präzipitate aus. Die Ausfällungsbeträge sind im Bereich von 50°C für Zn intensiver als für Pb. Bei Abkühlung kommt es zur Wiederauflösung von Zn, während Pb-Karbonat stabil bleibt.

In Gegenwart von Kalk findet aus 4 m NaCl für Pb keine Präzipitation statt, während der gelöste Anteil von Zn ohne Verdünnung bis auf 20 % seiner Ausgangskonzentration zurückgeht. Dieses Verhalten entspricht dem thermodynamischen Befund, wonach PbCl-Komplexe deutlich stabiler sind als diejenigen von Zn. Die Gleichgewichtskonstanten der PbCl-Komplexe ( $\log K$ ) liegen im Bereich von 1.5 bis 1.8, während sie für Zn, je nach Salzlast, zwischen -0.6 und 0.6 variieren (SMITH & MARTELL, 1976; MEL'NIK, Y.P., 1972; WAGMAN et al., 1982). Pb steht somit eingeschränkt für Ausfällungsprozesse zur Verfügung und kann in konzentrierten Lösungen auch bei Gegenwart von Kalk ohne Konzentrationsverlust transportiert werden. Bei Lösungsverdünnung findet für beide Elemente Ausfällung statt.

Die Versuchsreihe bestätigt generell die Prognosen der Modellberechnungen. Bei differenzierterer Betrachtung weisen sie jedoch eine im Vergleich zum Pb intensivere Fixierung des Zn auf. Die Resultate widersprechen somit oft zu beobachtenden Geländebefunden, nach welchen Zn leichter mobil ist (weiter Halo) und Pb in der Regel auf den engeren Lagerstättenbereich beschränkt bleibt.

#### Ausfällungsversuche Lösung A2 (Abb. 64 und 65)

Der Versuchslauf zeigt generell ähnliche Befunde wie Lauf B1. Er wurde daher lediglich über ca. 30 Tage verfolgt. Aus einem analog durchgeführten Vorversuch mit geringerer Differenzierung (4 m NaCl und Verdünnung mit aqua dest., beide in Gegenwart von Kalk), jedoch größeren Lösungsmengen, standen nach 6 Monaten Laufzeit Präzipitate zur Verfügung, die sowohl chemisch auf ihre Pauschalzusammensetzung als auch röntgenographisch und mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht werden konnten.

Einstellung des Gleichgewichtes der Ausgangslösung:

$\log p\text{CO}_2$  = -1 atm,

T = 25 °C,

NaCl = 4 m,

Gleichgewicht mit: Kalk, Cerussit, Smithsonit (?Otavit).

Die Ausfällungsversuche wurden zunächst für 14 Tage unter Beibehaltung des  $\log p\text{CO}_2$  von -1 atm durchgeführt. Anschließend wurde der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck auf  $10^{-3.5}$  atm zurückgenommen.

#### Zink (Abb. 64)

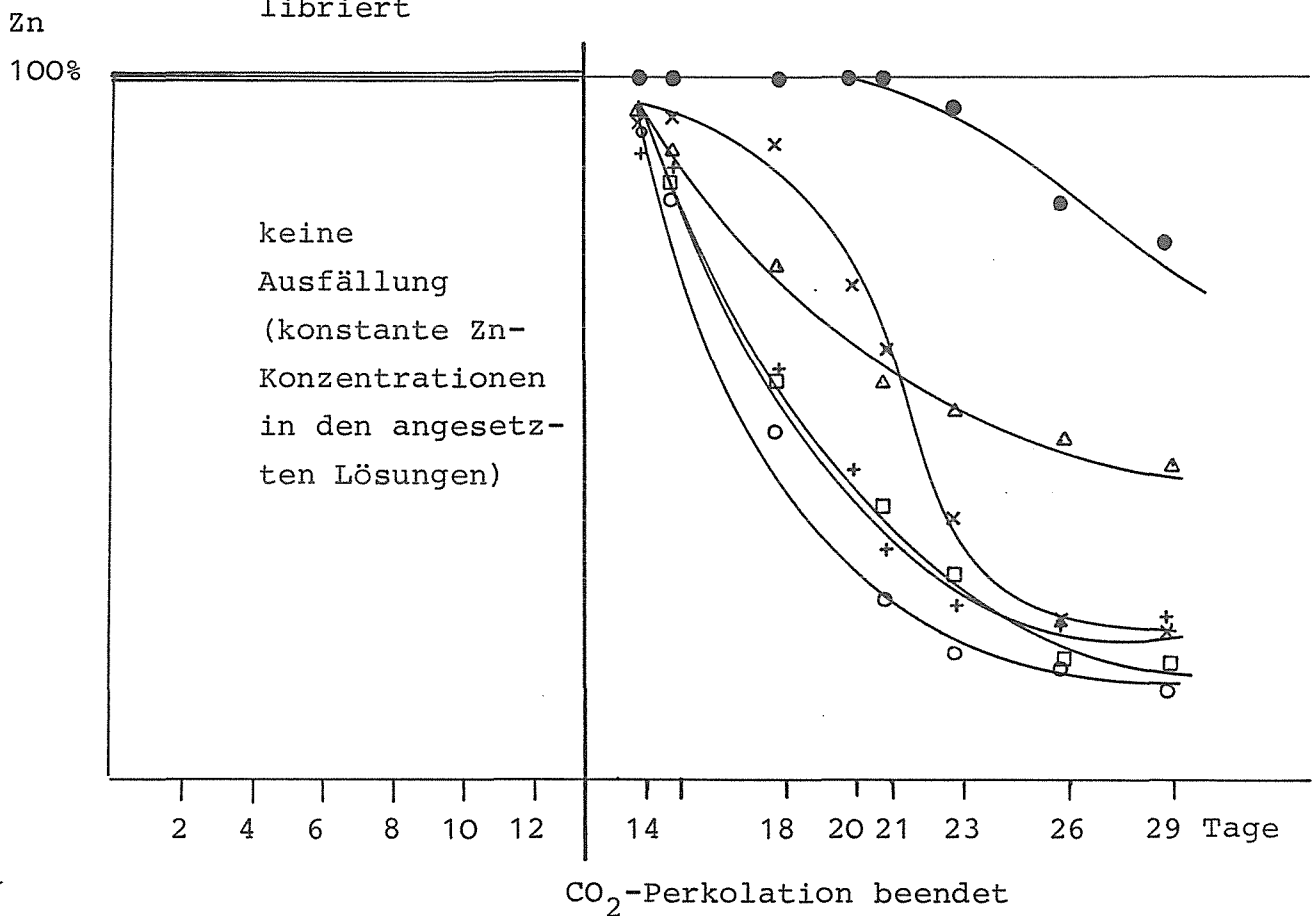
Während im Falle des  $\log p\text{CO}_2 = -3.5$  atm die Chloride in Gegenwart von Kalk nicht die Ausfällung unterbinden können (im Gegensatz zu Pb), bleibt beim  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von  $10^{-1}$  atm Zn unter allen Versuchsbedingungen in Lösung. Offensichtlich ist für die Löslichkeit von Zn die Bedeutung des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes gegenüber derjenigen der Chloridkomplexe dominant.

Hierbei ist wesentlich, daß bei erhöhtem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck Zn unabhängig von der Chloridlast in Lösung bleibt und somit transportiert werden kann.

Abb. 64: Ausfällungsversuche aus Gleichgewichtslösung - Verlauf der Zn-Konzentration

Ausgangslösung: Equilibrierung von Pb-, Zn-, Cd-Karbonat und Kalk in 4 m NaCl bei 25°C und  $\log p\text{CO}_2 = -2$ ; nach 13 Tagen Laufzeit Reduzierung des  $\log p\text{CO}_2$  auf -3.5 atm

Lösungen und Signaturen vgl. Abb. 61; alle Verdünnungslösungen jedoch bei  $p\text{CO}_2 = 10^{-2}$  vorequibriert



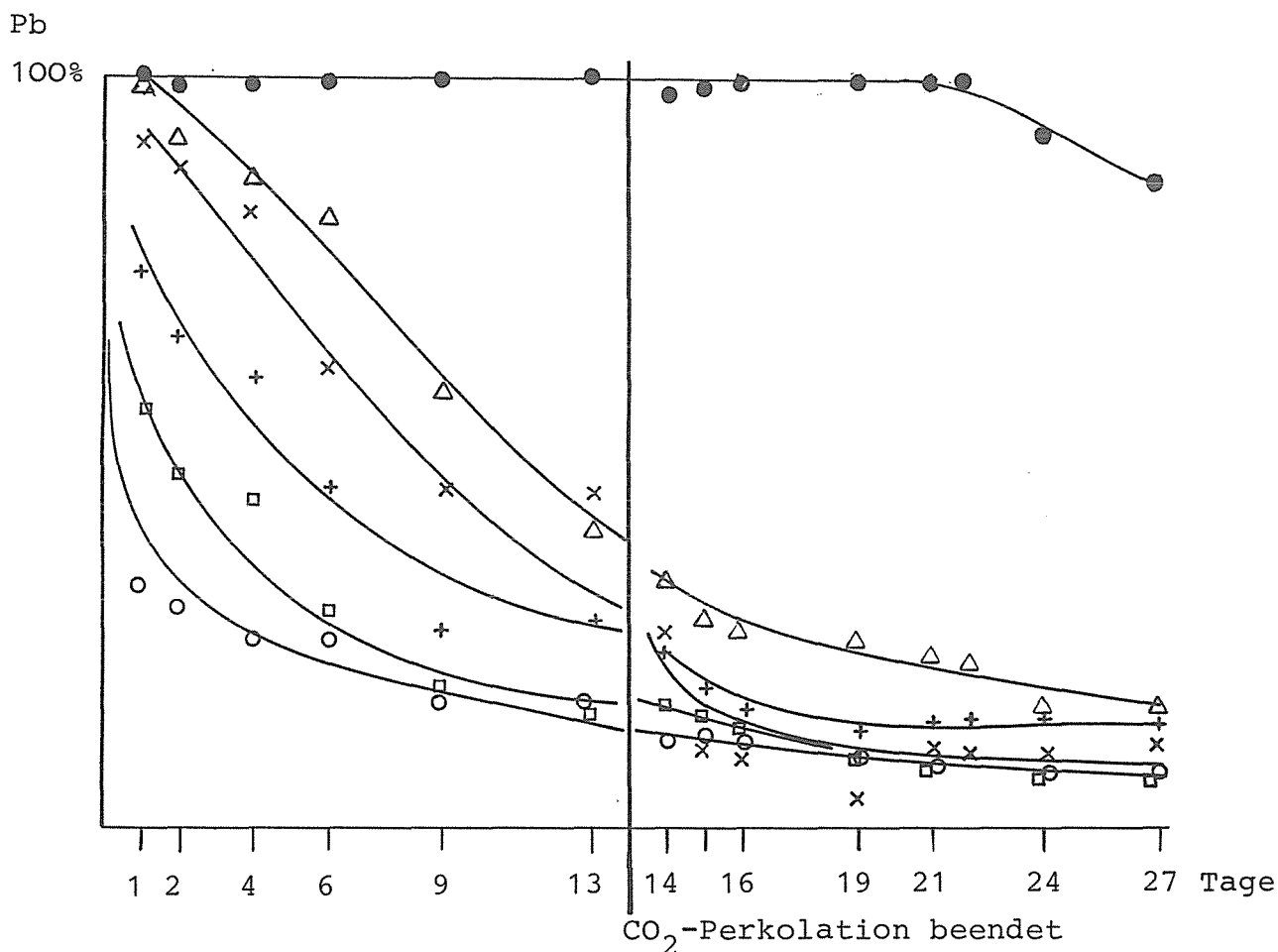
100%: Lösungen 1 und 4 = 25 ppm Zn

Lösungen 2, 3, 5, 6 = 12.5 ppm Zn

Abb. 65: Ausfällungsversuche aus Gleichgewichtslösung - Verlauf der Pb-Konzentration

Ausgangslösung: vgl. Abb. 63

Lösungen und Signaturen vgl. Abb. 61; alle Verdünnungslösungen jedoch bei  $p\text{CO}_2 = 10^{-2}$  atm vor-equilibriert



100%: Lösungen 1 und 4 = 75 ppm Pb

Lösungen 2, 3, 5, 6 = 37.5 ppm Pb

Die anschließende Reduzierung des  $p\text{CO}_2$  auf  $10^{-3.5}$  atm hat selbstverständlich die Karbonatausfällung zur Folge (Abb. 64). Sie läuft etwa analog der Versuchsreihe B1 (Equilibrierung mit  $\log p\text{CO}_2 = -3.5$  atm). Hierbei nehmen die Zn-Gehalte der verdünnten Lösungen deutlich stärker ab als es der Verdünnung entspricht. Somit sind bei reduziertem  $p\text{CO}_2$  die Chloridkomplexe wieder maßgebend. Ihr mit der Verdünnung einhergehender Zerfall führt in Karbonat-equilibrierten Lösungen zur Ausfällung. Da in Versuchsreihe A2 aufgrund der Einstellung der Ausgangslösung mehr Zn zur Verfügung steht, werden die absoluten Präzipitatmengen höher sein als in Versuchsreihe B1 (Abb. 62).

#### Blei (Abb. 65)

Im Gegensatz zu Zn findet auch bei  $\log p\text{CO}_2 = -1$  atm Ausfällung von Pb in Folge der Chloridverdünnung statt. Das Transportverhalten von Pb wird daher eindeutig vom Chloridanteil der Lösung bestimmt, während der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck eine untergeordnete Rolle spielt. So ist auch bei  $\text{CO}_2$ -Verminderung kaum weitere Pb-Ausfällung zu beobachten. Die Pb-Fixierung erfolgt also unmittelbar bei Verdünnung, unabhängig vom  $p\text{CO}_2$ .

Für das Verhalten von Pb ist die Fixierung bei Gegenwart von Kalk auch aus 4 m NaCl auffällig. Diese Erscheinung trat in der Versuchsreihe B1 ( $\log p\text{CO}_2 = -3.5$  atm) nicht auf; hier fiel Pb lediglich bei Verdünnung aus.

#### Untersuchung von Präzipitaten

Als Ausgangslösung für die Vorversuche lag eine bei  $25^\circ \text{C}$  und  $\log p\text{CO}_2 = -1$  atm mit Kalk, Pb-, Zn-, Cd-Karbonat in 4 m NaCl equilibrierte Lösung vor. Die Lösung wurde einerseits mit Kalk als zugesetztem Bodenkörper unverdünnt belassen, andererseits wurde im Verhältnis 1:1 "Kalkwasser" und ebenfalls Kalk als Bodenkörper zugefügt.

Folgende Präzipitate fielen aus:

- a) unverdünnte Lösung,  $p\text{CO}_2 = \text{konstant} = 10^{-1}$  atm
  - Form: länglich hexagonale Kristalle (Abb. 66), Zentrum Pb-reich, randlich Aragonitnadeln; Länge: 100-150  $\mu\text{m}$ ;

- Zusammensetzung: ermittelt aus röntgenographischer Phasenanalyse und chemischer Elementuntersuchung; Elemente z.T. als Karbonate berechnet (Gew.-%): Aragonit 57.2, Cerussit 39.7; röntgenographisch nicht ansprechbar: Zn 2.1, Cd 0.2.

b) Mit "Kalkwasser" verdünnte Lösung (2 m NaCl); während die Ausgangslösung mit  $\log p\text{CO}_2 = -1$  atm equilibriert war, war das zugefügte Kalkwasser nur einem  $\log p\text{CO}_2 = -3.5$  atm ausgesetzt. Die Zumischung hatte also eine plötzliche Verminderung des  $p\text{CO}_2$  zur Folge. Dementsprechend fand eine rasche Ausfällung statt.

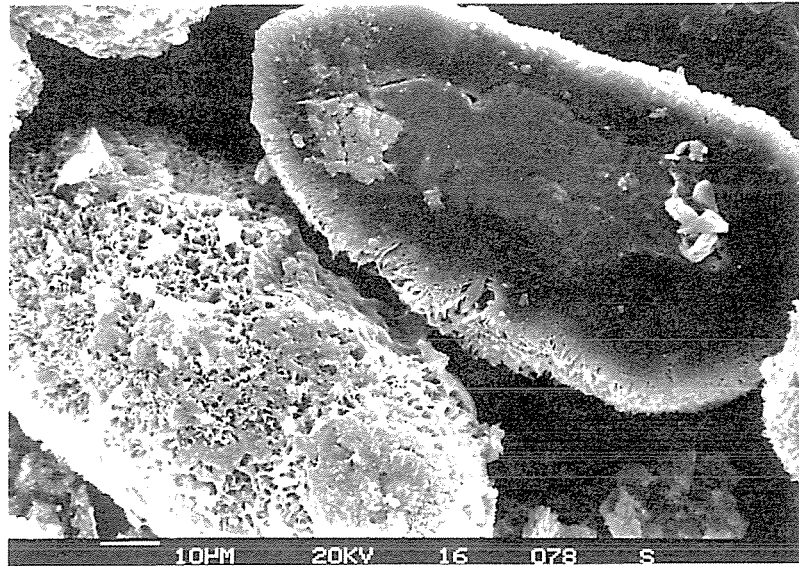
- Form: büschelig-nadelige Kristalle (Abb. 67); Länge 150-200  $\mu\text{m}$ .
- Zusammensetzung (Ermittlung vgl. a):
  - Schwebstoffe : Smithsonit 21.0, Cerussit 74.7; röntgenographisch nicht nachweisbar: Ca 1.5, Cd 0.007;
  - Bodenkörper: Smithsonit 18.1, Cerussit 80.1; röntgenographisch nicht nachweisbar: Ca 0.2, Cd 0.04.

Die Präzipitate wurden in Kunstharz eingebettet und von den Anschliffen Röntgenstreubilder angefertigt. Selbstverständlich muß bei der Diskussion der Elementverteilung bei den nadeligen Kristallen die Schnittlage berücksichtigt werden.

Die aus den Röntgenstreubildern ermittelte Elementverteilung (Abb. 68 und 69) gibt den zeitlichen Verlauf des Präzipitationsverhaltens der Lösungen wider. So fällt aus der unverdünnten Lösung unmittelbar nach Beenden der Equilibrierung auch bei weiterer  $\text{CO}_2$ -Perkolation nach Zusatz von Kalk als Bodenkörper  $\text{PbCO}_3$  aus. In einem späteren Stadium folgt Aragonit (Abb. 68a-c). Die Präzipitation von Zn erfolgt gleichmäßig über den gesamten Kristallisationsverlauf, evtl. durch Mitfällung. Jedoch ist festzuhalten, daß Zn auch bis zur späten Ausfällung in Lösung bleibt, während Pb umgehend ausfällt.

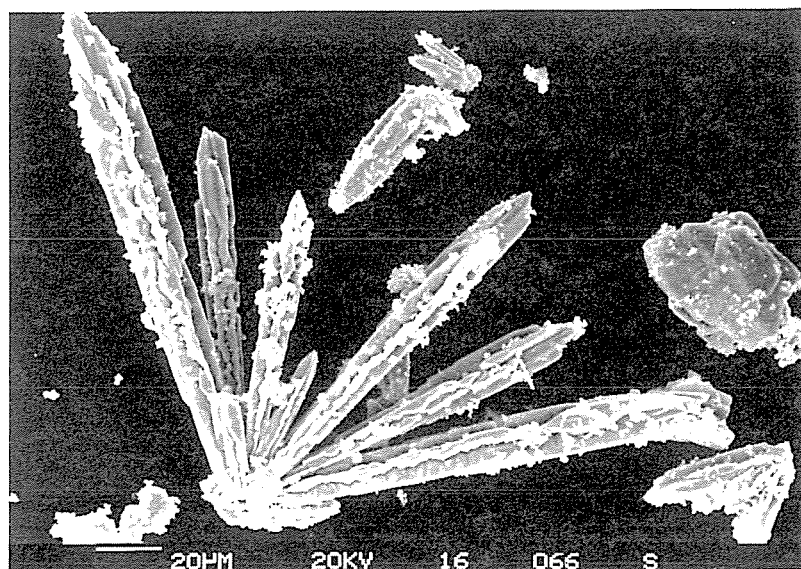
Hinsichtlich Pb und Zn zeigen die Ausfällungen aus den verdünnten Lösungen ein noch deutlicheres Verhalten für die Pb-Zn-Ver-

Abb. 66



REM-Aufnahme; Ausfällung aus mit Kalk versetzter Lösung (4 m NaCl, 25°C,  $p\text{CO}_2 = 10^{-1}$  atm); Ausgangslösung im Gleichgewicht mit Zn-, Pb-Karbonat und Kalk; Zentrum des Präzipitates Cerussit, Rand Aragonit

Abb. 67



REM-Aufnahme; Ausfällung unter Reduzierung des  $p\text{CO}_2$ , Beibehaltung des Kalkgleichgewichtes und der Temperatur



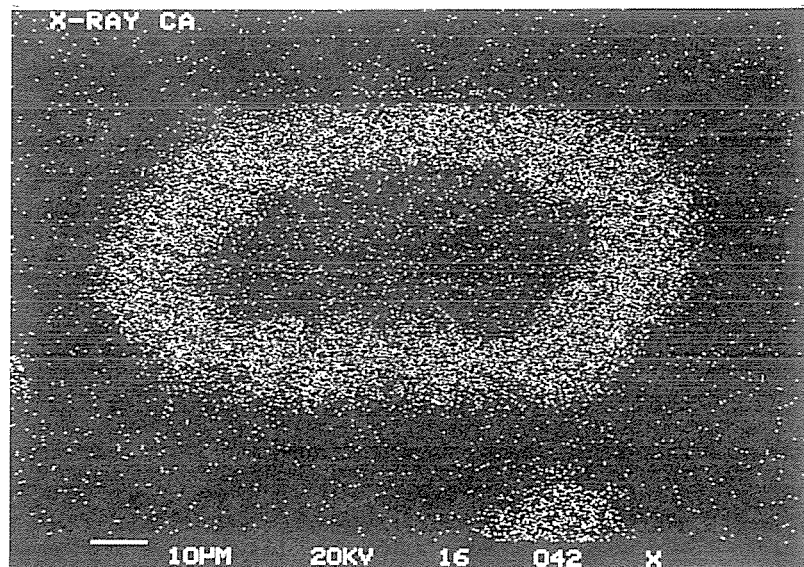
Abb. 68

a)



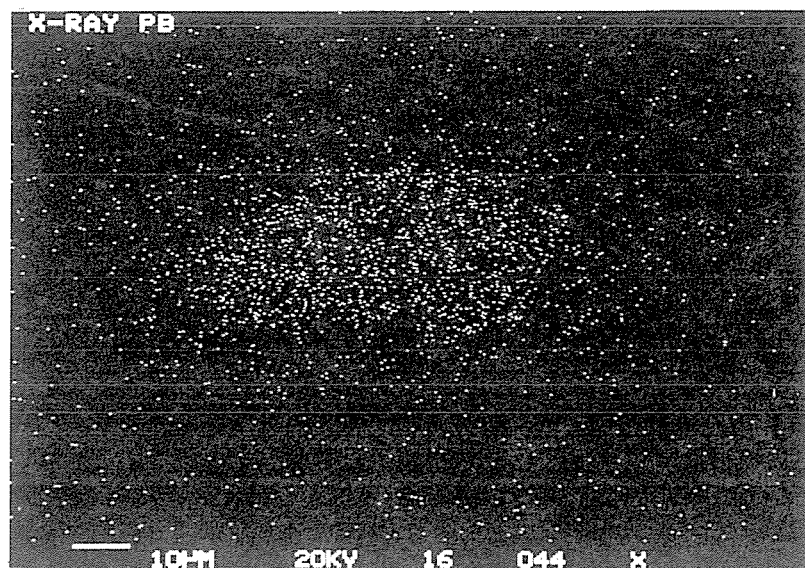
REM-Aufnahme des Anschliffes eines Kornes  
aus Abb. 66

b)



Röntgenstreubild: Ca-Verteilung

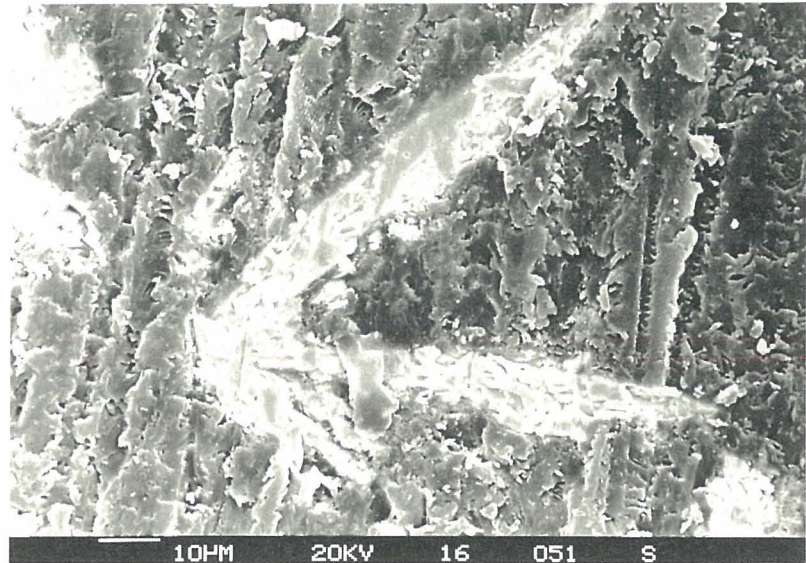
c)



Röntgenstreubild: Pb-Verteilung

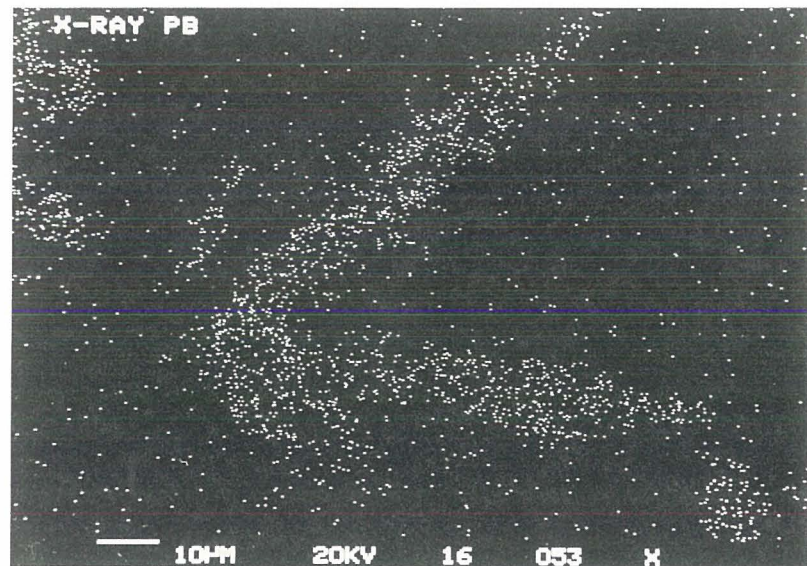
Abb. 69

a)



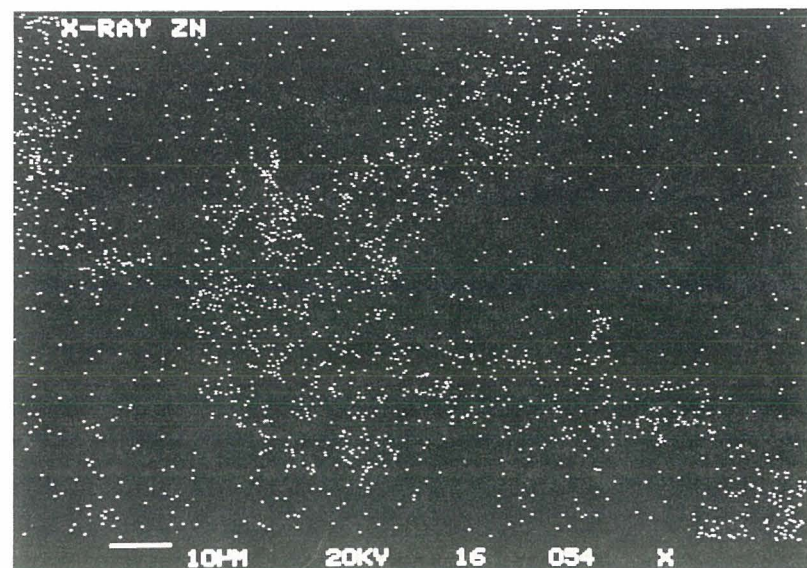
REM-Aufnahme des Anschliffes eines Kornes  
aus Abb. 67

b)



Röntgenstreubild: Pb-Verteilung (zentrale  
Anordnung, Frühpräzipitat)

c)



Röntgenstreubild: Zn-Verteilung (marginale  
Anordnung, Spätpräzipitat)

teilung (Abb. 69a-c). Pb prädominiert in den zentralen Partien der Kristallite. Zn tritt hier zwar auch schon auf, fällt aber nach Abschluß der Pb-Präzipitation weiterhin aus und zeigt an den Kristallrändern verstärkte Konzentrationen (z.B. 60°-Ast in Abb. 69). Ca und Cd weisen keine zeitliche Präferenz der Kristallisation auf.

Die Untersuchung der Kristallite bestätigt somit die aus dem gemessenen Abbau der Lösungskonzentrationen resultierenden Befunde (Lösung A 2), wonach unter den gegebenen Bedingungen zunächst bevorzugt Pb ausfällt und Zn länger in Lösung bleibt.

#### Zusammenfassung:

Bei erhöhtem  $p\text{CO}_2$  bleibt Zn unabhängig von den weiteren Randbedingungen mobil. Erst bei  $\text{CO}_2$ -Verminderung fällt Zn aus. Hierbei werden die bereits in Reihe B1 festgestellten Phänomene bestätigt, nach welchen Zn bei Verdünnung der Chloridlast besonders intensiv ausfällt. Pb wird unter ähnlichen Bedingungen bereits bei hohem  $p\text{CO}_2$  fixiert. Der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck spielt somit für Pb eine nur nachgeordnete Rolle.

Die Versuchsreihen belegen die Abhängigkeit des Chromatographieeffektes in der Verteilung von Pb und Zn (Halobildung) sowohl von der Chloridlast der Lösung als auch vom  $\text{CO}_2$ -Partialdruck. Unter den Bedingungen der Reihe A2 ( $\log p\text{CO}_2 = -1$ ) weist Pb nur eine geringe Verbreitung auf.

Die mikroskopischen Befunde der Präzipitate reproduzieren die makroskopischen Geländebeobachtungen, nach welchen unter den gegebenen Bedingungen Pb im zentralen Bereich einer Lagerstätte verbleibt, Zn dagegen auf Grund seines längeren Verweilens in der Lösung einen weiteren Halo ausbildet. Es sei jedoch darauf verwiesen, daß unter Einhaltung von Versuchsbedingung B1 (geringer  $p\text{CO}_2$ , erhöhte T (50° C) eher mit der zentralen Anreicherung von Zn und distalen Verbreitung von Pb zu rechnen ist.

#### Ausfällungsversuch Lösung B2

Aus zeitlichen Gründen wurde diese Versuchsreihe nur teilweise mit Kalk als Bodenkörper durchgeführt. Die Einstellung des



Gleichgewichtes der Ausgangslösung erfolgte unter den Bedingungen:

$\log p\text{CO}_2 = -1 \text{ atm,}$

$T = 50 \text{ }^\circ\text{C,}$

$\text{NaCl} = 4 \text{ m,}$

Gleichgewicht mit: Kalk, Cerussit, Smithsonit, (?Otavit).

Zur Durchführung der Ausfällungsversuche wurden sukzessive folgende Bedingungen eingestellt:

- a) 18 Tage:  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C, } \log p\text{CO}_2 = -1;$
- b) 7 Tage:  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C, } \log p\text{CO}_2 = -1;$
- c) 14 Tage:  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C, } \log p\text{CO}_2 = -3.5.$

Die bei den bereits beschriebenen Versuchsreihen auftretenden Phänomene wiederholen sich generell, wobei eine quantitativ geringere Konzentrationsdifferenz zwischen verdünnten und unverdünnten Lösungen gemessen wird. Für Zink zeigt sich wieder eine im Vergleich zu Pb langsamere Ausfällung. Die Versuchsreihe ist somit analog derjenigen für Lösung A2, bei welcher der erhöhte  $p\text{CO}_2$  die Zn-Ausfällung verzögert. Überdies geht Zn mit fallender Temperatur wieder in Lösung (vgl. Versuchsreihe B1, Abb. 62), während das Pb-Präzipitat stabil bleibt.

Die Versuchsreihe belegt somit wiederum, daß ein hohes  $p\text{CO}_2/\text{aCl}^-$ -Verhältnis die chromatographische Auftrennung von Pb und Zn begünstigt. Hierbei verhält sich Pb relativ immobil, während Zn einen weiten Halo ausbildet.

### 6.2.3 Diskussion der Ausfällungsversuche

Unter gleichen Bedingungen durchgeführte Versuchsreihen sind aus der Literatur bislang nicht bekannt. Vor allem die Kombination zwischen  $p\text{CO}_2$ ,  $T$  und  $\text{aCl}^-$  als kontrollierende Variablen für Mobilisierung und Fixierung von Schwermetallen ist bislang wenig beachtet. TSUSUE & HOLLAND (1965) berichten im Zusammenhang mit einer beispielhaften experimentellen Arbeit über die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Zn bei der Kalzitpräzipi-

tation von der Chloridlast. Die logarithmische Funktion wird dargestellt, ohne daß jedoch weitere Schlüsse für die Ausbreitung von Metallen abgeleitet werden.

Die von MANN & DEUTSCHER (1980) vorgenommenen Untersuchungen berücksichtigen zwar Chlorid neben Karbonat. Da jedoch nur eine Chloridkonzentration bis maximal der Meerwasserzusammensetzung (ca. 1 m) neben einem  $\log p\text{CO}_2$  bis -0.1 eingesetzt wird, zeigt sich in der Studie die Prädominanz von  $\text{CO}_2$  in der Kontrolle der Pb-Zn-Umverteilung, während derjenige von Chlorid als eher nachgeordnet erscheint. Wie jedoch viele Untersuchungen belegen (z.B. ROEDDER, 1979; LOTTERMOSER, 1987), spielen bei lagerstättenbildenden Prozessen deutlich höhere Salinitäten eine Rolle. Die von MANN & DEUTSCHER (op. cit.) vorgestellte Untersuchung trägt daher nur partiell zur Klärung der Stoffumverteilungsmechanismen bei.

Die wechselnde Zonierung von Pb und Zn im Halobereich von Lagerstätten wurde, unter teilweiser Einbeziehung weiterer Elemente, mehrfach beschrieben (CAMERON, 1977a, 1977b; GIBLIN, 1978; POTTER & NORDSTROM, 1978; CRAZE, 1977; NUNN & RICHES, 1978). Z.T. bildet Zn den ausgedehnteren Halo, während in anderen Vorkommen Pb die höhere Mobilität bei der Elementdispersion zeigt. Generell werden variierende Eh-Bedingungen für die Verteilung der Elemente diskutiert (GOVETT & WHITEHEAD, 1979; GOVETT et al., 1976; SANGAMESHWAR & BARNES, 1983). Diese Argumentation erscheint für die vertikale Stoffverteilung sicher als akzeptabel, da generell mit zunehmender Tiefe reduzierendes Milieu auftritt. Für die horizontale, oberflächennahe Dispersion bleibt der Ansatz recht fragwürdig. So zeigen die von GOVETT et al. (1976) durchgeführten experimentellen Arbeiten selbst bei homogener Materialverteilung und einfachsten Randbedingungen keine schlüssigen Hinweise auf eine logische Geometrie der Eh-abhängigen Elementumverteilung.

Die hier vorliegenden theoretischen und experimentellen Untersuchungen weisen jedoch eindeutig darauf hin, daß das im Bereich von karbonatgebundenen Lagerstätten (bzw. geochemischen Anoma-

lien) anzutreffende Umverteilungsschema von Pb und Zn (sowie Cd) mit den Variablen  $p\text{CO}_2$ , T und  $a\text{Cl}^-$  als Parameter erklärt werden kann. Außerdem ist der Charakter des Nebengesteins von wesentlicher Bedeutung (Silikat, Karbonat).

Hochkonzentrierte Chloridlasten begünstigen in jedem Fall Mobilisierung und Transport der Metalle. In silikatischem Nebengestein wird bei geringem  $p\text{CO}_2$  und erhöhter T (50°C) vorzugsweise Zn fixiert, während Pb relativ mobil bleibt. Nach T-Absenkung (25 °C) verhalten sich beide Elemente ähnlich. In Karbonatgesteinen ist, unabhängig von der T (25 °, 50 °C) Zink im Vergleich zu Pb weniger mobil.

Bei erhöhtem  $p\text{CO}_2$  ( $10^{-1}$  atm) ist jedoch Zn eindeutig mobiler als Pb. Zn wird also den weiteren Halo bilden.

Generell ist außerdem festzustellen, daß die Sättigung der Lösungen mit Kalk zur schnelleren Fixierung der Metalle führt, auch im silikatischen Umfeld.

Bei der Einbeziehung von Kalk als Bodenkörper ist neben der Ausfällung auch die Adsorption zu berücksichtigen (KINNIBURGH & JACKSON, 1981). Untersuchungen zur Adsorption in Kombination mit der Präzipitation von Kalzit liegen für Zn und Cd vor. So werden von FULLER & DAVIES (1987) beim Versetzen einer Cd-Lösung mit Kalk eine sehr rasche initiale Konzentrationsabnahme (24 Std.) festgestellt, auf welche ein langsames, konstantes Zurückgehen der Gehalte folgt. Ähnliche Befunde werden von ZACHARA et al. (1988, 1989) für Zn berichtet.

Die Kurzzeitreaktion wird auf Adsorptionsprozesse zurückgeführt (HAYES & LECKI, 1986; DAVIS et al., 1987; AHRLAND et al., 1960), während das langsame Abklingen der Konzentration in der Lösung (über mehrere Wochen) auf den Einbau in das Kalzitgitter zurückzuführen ist (McBRIDE, 1979, 1980; LORENS, 1981; FRANKLIN & MORSE, 1983).

In der vorliegenden Arbeit ist jedoch hinsichtlich der Ausfäll-

lungsrates kein Unterschied festzustellen, d.h., sie bleibt unabhängig von der Gegenwart von Kalk als Bodenkörper. Eine deutliche zweiphasige Ausfällungskinetik tritt nicht auf. Das Abklingen der Lösungskonzentration wird vielmehr vom  $p\text{CO}_2$  und der Karbonatsättigung der Lösung gesteuert, mit hoher Ausfällungstendenz bei Beibehaltung der Karbonatsättigung.

Des weiteren wird berichtet, daß die Adsorptionsisothermen eine Funktion des Verhältnisses der Ionenradien (Spurenelement/ $\text{Ca}^{2+}$ ) sind, mit den höheren Werten beim Verhältnis  $\approx 1$  (FARLEY et al., 1985; MORSE, 1986; COMANS & MIDDELBURG, 1987). Aus den experimentellen Untersuchungen geht jedoch eindeutig hervor, daß die in den zitierten Arbeiten gegebenen Ansätze sehr einfache Randbedingungen verifizieren. Sie sind daher nur sehr bedingt auf die recht komplexen Zusammenhänge natürlicher Prozesse anwendbar.

Wie aus den Geländebefunden (mit modellhaft einfacher geologischer Konstellation) und den experimentellen Arbeiten hervorgeht, müssen für die Umverteilung von Pb, Zn und Cd zumindest die Parameter  $p\text{CO}_2$ ,  $m \text{ NaCl}$  und  $T$  berücksichtigt werden. Je nach Bedingungen wird die Dispersion (im Sinne von BANKS & OGATA, 1960) eine unterschiedliche Ausprägung erfahren. Hieraus resultieren z.B. die in den Teilgebieten des Untersuchungsareales anzutreffenden Permutationen der Korrelationen von Pb, Zn und Cd, da je nach Lage zu tektonischen Zonen und zu Schwarzschiefern sowie der Entfernung von Evaporiten unterschiedliche Kombinationen der Parameterproportionen auftreten werden.

Nach bei SANGAMESHWAR & BARNES (1983) kompilierten Daten liegt der  $p\text{CO}_2$  von Wässern in Karbonatarealen im Mittel bei  $10^{-1}$  atm. Somit kommt Versuchsanordnung A2 ( $\text{NaCl}$ : 4 m,  $p\text{CO}_2$ :  $10^{-1}$  atm,  $T$ :  $50^\circ \text{C} - 25^\circ \text{C}$ ) den natürlichen Gegebenheiten am nächsten. Der experimentelle Befund stimmt mit den Feldbeobachtungen überein, wonach Zn einen ausgedehnten Halo aufweist, während Pb auf die Lagerstätte Silberkuhle beschränkt bleibt. Ein identischer Befund wird von BREITKREUZ (1987) für die ebenfalls im Bereich des Westheimer Abbruches gelegene, karbonatgebundene Lagerstätte

Bleikuhle berichtet.

Gleichermaßen werden die Modellberechnungen bestätigt. Experimentelle Arbeiten und Modellberechnungen belegen den Transport der Metalle in hochkonzentrierten Chloridlösungen. Die Zunahme des Zn-Pb-Verhältnisses in Richtung der distalen Bereiche ist auf den Verdünnungseffekt der Komplexlösungen unter Beibehaltung der Karbonatsättigung zurückzuführen. Der Dispersionsgrad wird neben der Salinität der Lösungen auch von der Temperatur und dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Bodenlösungen kontrolliert.



## 7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die seit Jahrzehnten geführte Diskussion zur Genese von karbonatgebundenen Pb-Zn-Lagerstätten führte zu einer Vielzahl von Modifikationen der Modellvorstellungen genetischer Prozesse, die in einer umfangreichen Literatur dokumentiert ist.

Einerseits ist die generelle Ausprägung der weit verbreiteten karbonatgebundenen Pb-Zn-Sulfidlagerstätten von grundsätzlicher Monotonie, so daß ein allgemein gültiges Genesemodell als angebracht erscheint (Mississippi-Valley-Typ, MVT). Andererseits dominieren jedoch bei Lagerstätten dieses Typs auf Grund der lokalen geologischen Gegebenheiten jeweils gewisse Einzelphänomene so stark, daß deren Qualifizierung als eher akzessorisch oder als von überregionaler und allgemeiner Bedeutung recht schwierig ist.

Insbesondere lassen Studien an wirtschaftlich wichtigen Lagerstätten auf Grund ihres regionalen Umfanges und der damit verbundenen Komplexität der Phänomene selten die an der Natur orientierte eindeutige Erfassung genetischer Grundprinzipien zu. Das erweiterte Verständnis von genetischen Prozessen setzt daher zunächst eine Mineralisierung voraus, die, unabhängig von deren wirtschaftlicher Bedeutung, auf Grund einer modellhaft einfachen geologischen Konstellation eine umfassende und profunde Bearbeitung zuläßt.

Im Rahmen umfangreicher Untersuchungen (ZACHMANN, 1986) erwies sich der Bereich um die Matthiasgrube in der Adorfer Bucht bei Arolsen als diesen Ansprüchen genügend. Für die vorliegende Studie wurde das Gebiet als Vasbecker Becken definiert. In diesem Areal liegen karbonatische Pb-Zn-Mineralisationen und -Anomalien vor. Sie sind an Zechsteinkarbonate gebunden.

Die Untersuchung karbonatischer Mineralisierungen hat den Vorteil, daß die Prozesse der Stoffumverteilung zeitlich und räumlich über weite Bereiche leicht nachvollzogen werden können. Im Gegensatz hierzu stehen sulfidische Vererzungen. Mit dem Angebot von bereits geringen Mengen reduzierten Schwefels wird

der Kreislauf der Stoffumverteilung von Pb, Zn und Cd in der Regel nahezu definitiv unterbrochen bzw. es kann auf Grund der von den Sulfidmineralen stark dominierten Gleichgewichtslage die Stoffdynamik nur mit hohem analytischen Aufwand und mit großen Unsicherheiten behaftet nachvollzogen werden.

Das Vasbecker Becken umfaßt ca. 150 km<sup>2</sup>. Paläogeographisch gesehen liegt zu Beginn des Zechstein ein durch einen Kiesel-schieferzug vom offenen Zechsteinmeer abgeschnürtes lagunäres Becken vor. Der gefaltete Untergrund wird u.a. von Schwarzschieferzügen des Karbon gebildet. Während der Zechsteinzeit wurde das Becken von Evaporit- und Karbonatserien verfüllt, über welche sich schließlich Sedimente des Buntsandstein lagerten.

Die vorgelegten Untersuchungen stützen sich neben Geländebefunden und petrographischen Bearbeitungen überwiegend auf geochemische Gesteinsanalysen, die durch röntgenographische Phasenuntersuchungen unterstützt werden. Ca. 1400 Proben wurden auf 15 Elemente gemessen. Aus Clusteranalysen lassen sich für die Karbonate des Vasbecker Beckens folgende Elementgruppierungen ableiten:

- Oxid-Hydroxidgruppe: Fe, Mn;
- Buntmetallgruppe: Ni, Co, As, V;
- Erzmetallgruppe: Zn, Pb, Cd;
- Evaporitgruppe: Na, Sr (Mg, Ca, Ba).

Die Gehalte der Übergangsmetalle in den Zechsteinkarbonaten zeichnen sehr genau den Verlauf von Serien des Basement nach. Das Durchpausen der geochemischen Charakteristik ist bis zu 80 m Karbonatüberdeckung nachweisbar. Fe- und Mn-Anreicherungen treten über Diabas und Kulm-Schiefern auf. Positive Anomalien der Buntmetalle zeichnen den Verlauf der Kulmschieferzüge nach.

Anreicherungen bis zur (versuchsweisen) Bauwürdigkeit sind nur für Zn und Pb gegeben (Silberkuhle bei Vasbeck). Die Vorkommen aller erhöhten Erzmetallkonzentrationen des Untersuchungsgebietes sind durch folgende Besonderheiten charakterisiert:

- Sie treten ausschließlich in den obersten Zechsteinhorizonten

auf.

- Obwohl in den einzelnen Anomalien Pb, Zn und Cd angereichert sind, liegen doch keine gemeinsamen positiven Korrelationen vor.

Vielmehr ist praktisch jede Lokalität durch eine der Permutationsmöglichkeiten der Korrelationen gekennzeichnet (z.B. Pb-Cd positiv korreliert, keine Beziehung zu Zn). Die Ursachen dieser Variabilität waren u.a. Anlaß zu intensiven Überprüfungen der Stoffdynamik von Pb, Zn und Cd im karbonatischen Milieu. Sie sollen nachfolgend genauer dargelegt werden.

Geochemische Überprägungen von Übergangsmetallen treten im Untersuchungsgebiet nur im Umfeld von tektonischen Zonen über Kulm-Schwarzschiefern auf, d.h. in Bereichen mit Buntmetallangebot einerseits sowie Wegsamkeiten für Lösungen andererseits. Die Korrelationen der Buntmetalle zu den Evaporitelementen belegen eindeutig die maßgebliche Bedeutung von Salzlaugen an den Umverteilungsprozessen. Das Ausmaß des Stoffumsatzes und die Elementproportionen werden gesteuert von

- a) der Intensität der tektonischen Beanspruchung und den damit verbundenen Wegsamkeiten für Lösungen;
- b) der Geometrie des Störungsverlaufs mit maximaler Stoffzufuhr bei einer fokussierenden Konstellation des geologischen Rahmens;
- c) der geometrischen Zuordnung eines überprägten Karbonatareales zu Schwarzschiefern des Basements und zu den Evaporitserien des Beckens.

Die aus Clusteranalysen abzuleitenden Bindungsformen der einzelnen Elementgruppen lassen folgende Klassifizierung zu:

- Fe, Mn: Oxide, Hydroxide
- Buntmetalle: überwiegend adsorptiv an Oxide und Hydroxide
- Erzmatalle: karbonatische Bindung.

Die Buntmetalle werden zwar mit den Salzlösungen zugeführt. Nach der Ausfällung können sie jedoch bei der Perkolation von hohen Salzlasten bzw. großen Lösungsmengen auf Grund der

adsorptiven Bindung wieder gelöst und dispergiert werden (Chromatographie-Effekt). Anreicherungen bis zur Bauwürdigkeit sind daher unwahrscheinlich. Die als Karbonate präzipitierten Elemente (Pb, Zn, Cd) werden von Umlagerungsvorgängen durch Salinarlösungen weniger tangiert und können daher hohe Akkumulationsbeträge erreichen.

Aus nachfolgender Auflistung gehen die mittleren Elementgehalte (ohne Extremwerte, vgl. Tab. 6) sowie die Anreicherungsfaktoren (AF) der Gehalte erznahe im Vergleich zu erzfernen Gebieten für Kalk und Dolomit hervor.

	Fe	Mn	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Co
Kalk								
erzfern	610	1090	34	1.9	51	7	4.5	2.3
erznah	735	1330	367	13	388	6.8	7.7	5.8
AF	1.2	1.2	10.8	6.8	7.6	1	1.7	2.5
Dolomit								
erzfern	3240	3820	79	2	160	8.3	9.4	7.6
erznah	4700	4670	85	5.7	1540	46	16	14
AF	1.5	1.2	1.1	2.9	9.6	5.5	1.7	1.2

Die im Vergleich zu Kalk absolut höheren Konzentrationen der erzfernen Proben in Dolomit für Pb, Zn, Cu, Ni und Co lassen sich einerseits durch den Diadochieeffekt erklären (Mg), andererseits auf die hohen Anteile an adsorbierendem Fe-Mn-Oxid-Hydroxid zurückzuführen. Auf Grund von Überprägungsprozessen sind in Kalk Pb, Cd und Zn, in Dolomit Zn und Cu angereichert. Die Zuordnung der angereicherten Elemente zu Kalk bzw. Dolomit beruht ebenfalls auf Effekten der Diadochie.

Aus Elementkombinationen und regionaler Verteilung resultiert für die Stoffzufuhr in den Zechstein des Vasbecker Beckens folgendes einfache genetische Schema:

Nach Anlage der Beckenverfüllung mit Zechsteinkalken und -eva-

poriten dringen karbonatgesättigte Salinarlösungen aus dem Becken entlang frisch angelegter Störungen in die Sedimente des Basements vor. Im Bereich der Brüche werden vor allem aus Schwarzschiefersedimenten hohe Metallgehalte als Chloridkomplexe gelöst.

Da die Schwarzschiefer im Verbund mit den karbonischen Kiesel-schiefern als Härtlingszüge in die Zechsteinbedeckung aufragen, ist die Durchdringung mit Salinarlösungen besonders intensiv. Durch Lösungstransport breiten sich die Elemente auf Klüften im Karbonatkomplex aus. Im oxidierenden Milieu des Karbonattops fallen Fe-Mn-Oxid-Hydroxide aus, an welche die Buntmetalle adsorptiv gebunden werden. Die Präzipitation der Erzmetallkarbonate ist ebenfalls an den Topbereich der Zechsteinkalke gebunden.

Chloridische Lösungen als mobilisierendes und transportierendes Agens werden bei der überwiegenden Zahl der Arbeiten zur Genese karbonatgebundener Mineralisationen angenommen (z.B. SCHNEIDER, 1969; WOLTER & SCHNEIDER, 1983, 1988). Im vorliegenden Fall ist die Herkunft der Salinarlösungen und der Übergangsmetalle evident. Ähnliche Zusammenhänge des Einwirkens von Salinarlösungen auf Tonschiefer zur Freisetzung von Elementen als Voraussetzung der Bildung von MVT-Lagerstätten werden von einer Reihe von Autoren vermutet.

Unklarheiten bestehen jedoch hinsichtlich der Herkunft der Chloride. Die Beantwortung dieser Frage ist jedoch wesentlich zur Klärung der Mechanismen zur Freisetzung der Übergangsmetalle. So werden als mögliche Quellen Wässer aus Öllagerstätten zitiert (z.B. BURST, 1976; ROBERTS & CARDELL, 1980; MACQUEEN & POWELL, 1983; POWELL & MACQUEEN, 1984). ANDERSON (1978) weist jedoch darauf hin, daß Erz- und Öl-führende Gebiete praktisch nie zusammen vorkommen.

Hohe Salinitäten sollen außerdem bei der langsamen Entwässerung während der Subsidenz von Beckensedimenten entstehen (JARVIS & MCKENZIE, 1980; SHARP, 1978; CATHLES, 1981), wobei Osmose und

Ionenfiltration beim Durchtritt durch Tonsteine zur erhöhten Salzkonzentration führt (GRAF, 1983). Im Rahmen von Modellrechnungen werden Transportwege von mehreren 100 km gefordert, um die notwendigen Salz- und Metalllasten, die zur Bildung von Lagerstätten führen, zu erzielen (GARVEN & FREEZE, 1982, 1984a, 1984b; GARVEN, 1985). Gegen die langsame Entwicklung von metallreichen Lösungen mit zunehmender Subsidenz der Becken und erhöhter Salinität spricht, daß die Metalle entsprechend der Zunahme der Salzlasten sukzessive freigesetzt werden. Die jeweilig geforderten Lösungen können somit nur recht niedrige Konzentrationen an Übergangselementen führen.

Schließlich wird auch der Einfluß von Evaporitlösungen erwähnt, jedoch eher unter dem Aspekt des zur Fixierung der Übergangsmetalle erforderlichen S-Angebots (z.B. BEALES & HARDY, 1980; RADKE & MATHIS, 1980; RAVENHURST et al., 1987). Die mit Evaporiten assoziierten Chloride als wesentliches Agens zur Stoffumlagerung aus Tonsteinen wird weniger betont (DEJONGHE et al., 1989).

Festzustellen ist jedoch, daß die meisten karbonatgebundenen Pb-Zn-Mineralisationen im Verband mit Evaporiten auftreten (z.B. Pine Point: RHODES et al., 1984; Gays River: AKANDE & ZENTILLI, 1984; San Vicente: FONTBOTÉ, 1981). Die nachrangige Einstufung der Freisetzung von Metallen durch Chloride aus Evaporitserien ist insofern gerechtfertigt, als die Metallzufuhr aus mit Evaporiten vergesellschafteten Tonsedimenten eher unwahrscheinlich ist. VINE & TOURTELOT (1970) stellen fest, daß die Tonsedimente solcher Bereiche äußerst arm an Schwermetallen sind. Dieser Befund deckt sich mit thermodynamischen Überlegungen und experimentellen Untersuchungen (diese Arbeit; HAHNE & KROONTJE, 1973), nach welchen in Anwesenheit von Chlorid die Gleichgewichtslage von Übergangsmetallen betont auf der Seite der Lösung liegt und somit in Evaporitserien keine Metallfixierung an eingelagerten Tonpartien möglich ist.

Wie aus der an vielen Mineralisationen festgestellten Rhythmizität der Sulfidpräzipitate zu schließen ist, erfolgte die Zufuhr

von Metallen (bzw. fixierendem Sulfid) wiederholt und episodisch (CATHLES & SMITH, 1988; CHARET & SHEPPARD, 1988; McLIMANS et al., op. cit.; OHLE, 1980; SVERJENSKY, 1981). Dieser Befund ist sehr einfach mit den Beobachtungen im Vasbecker Becken, den experimentellen Arbeiten (Abschn. 6.1) und den thermodynamischen Berechnungen zu erläutern. Hiernach liegen optimale Bedingungen für die Freisetzung hoher Konzentrationen von Übergangsmetallen beim Einwirken konzentrierter Salzlösungen auf frisches, schwermetallhaltiges Gestein vor. Diese Voraussetzungen sind gegeben beim Reagieren von Salzlaugen mit Schwarzschiefern auf frisch angelegten Störungszonen. Da tektonische Vorgänge in der Regel als langanhaltende, jedoch nur intermittierend aktive Prozesse ablaufen, wird die Rhythmizität der Schwermetallzufuhr über die tektonischen Abläufe gesteuert.

Als wesentliche geologische Konstellation zur Anlage von karbonatgebundenen Lagerstätten ist daher das Aufeinandertreffen von schwermetallführenden Schwarzschiefern und Evaporiten anzusehen. Da schwermetallhaltige Schwarzschiefer nicht dem Salinarzyklus zugehören können, ist ein z.B. transgressiver Verband (Evaporite über silikatischem Basement) eine konsequente weitere Bedingung. Diese Bedingung war bereits in der Studie von KREBS et al. (op. cit.) erwähnt worden. Jedoch sind auch andere geologische Verbandsverhältnisse möglich. So kann z.B. die Wegsamkeit für in Schwarzschiefer eindringende Salinarlösungen in idealer Weise über einen beide Environments tangierenden Karbonatkomplex erfolgen. Eine solche Konstellation kann z.B. mit Riffkarbonaten gegeben sein, die schwellenartig zwischen einem Salinar- und einem Schwarzschieferbecken liegen (z.B. Pine Point: SKALL, 1975; KYLE, 1981; RHODES et al., 1984).

Offensichtlich kommt jedoch den Karbonatkomplexen eine weitere Funktion bei der Fixierung von Pb und Zn zu. Dies erhellt schon aus der Beobachtung, daß die aus den Schiefern freigesetzten Metalle zwar in umfangreichem Maße in den Karbonatkomplexen fixiert werden, nicht jedoch auf Klüften der Schiefer, obwohl diese zumindest lokal selbst ein hohes Angebot an Sulfid zur Mineralbindung enthalten.

Ansatzpunkt zur Deutung dieser Problemstellung ist der Befund, nach welchem im Untersuchungsareal die Erzanomalien nur in den obersten Teufen der Zechsteinkarbonate auftreten (ZACHMANN, 1986). Diese Beobachtung deckt sich mit den Resultaten vieler Bearbeiter karbonatgebundener Pb-Zn-Lagerstätten, die eine Bindung der Vererzungen an geringe Teufen beschreiben (VERRAES, 1983; ANDERSON & MACQUEEN, 1982; CHAREF & SHEPPARD, 1988).

Offensichtlich liegt bei MVT-Lagerstätten ein teufenabhängiger Fixierungsmechanismus vor.

Diese evidente Folgerung ist nicht konsistent mit dem von vielen Autoren formulierten sulfidischen Präzipitationsmechanismus der Erze. Hiernach mischen sich den erzhaltigen Solen Lösungen zu, die bakteriogenes (KREBS & MACQUEEN, 1984; MACQUEEN, 1979) bzw. anorganogenes Sulfid (OHMOTO & RYE, 1979; TRUDINGER et al., 1985) führen. Jedoch ist nicht einzusehen, daß die nach diesem Mischungsmodell erfolgte Fixierung auf die obersten Teufen in den Karbonatkomplexen beschränkt bleiben soll. Daneben widerspricht dieses Modell den von MCLIMANS et al. (1980) beschriebenen Beobachtungen von weit durchhaltenden, gleichmäßigen Sulfidstratifikationen. Die Zumischung von sulfidhaltigen Wässern hätten vielmehr in Abhängigkeit von der Verteilung der Zutritte eine eher lateral irreguläre Stratifikationen zur Folge. Die von MCLIMANS et al. (op. cit.) angegebene Alternative der gleichzeitigen Zufuhr von erzhaltigen Lösungen mit Sulfat kann zwar die durchhaltenden Stratifikationen erklären. Nach dem periodischen Eindringen eines Lösungsschubes in einen Karsthohlraum wird das Sulfat reduziert und die dem Lösungsinhalt entsprechenden Metallsulfide über weite Strecken in gleicher Zusammensetzung ausgefällt. Jedoch ist auch dieser Vorgang nicht zwingend teufengebunden. Die Erklärung reicht somit nicht hin, die Bindung der Mineralisierungen an den Top der Karbonatserien zu deuten. Außerdem erfaßt die Sulfidpräzipitation i.d.R. den gesamten Erzinhalt einer Lösung. Somit wird auch die hohe Variabilität der Korrelationen von Pb, Zn und Cd durch den Ansatz von MCLIMANS et al. (op. cit.) nicht zufriedenstellend gelöst.



Alle Geländebeobachtungen (Teufe, Rhythmität, Haloausbildung) und Korrelationsbefunde können jedoch mit dem Modell der karbonatischen Ausfällung gedeutet werden. Hierzu wurden thermodynamische Berechnungen und experimentelle Arbeiten durchgeführt. Das Modell geht von den einfachsten Gegebenheiten der geologischen Situation karbonatgebundener Pb-Zn-Vererzungen aus. Folgende Lösungen liegen vor:

- chloridreiche Solen, gesättigt an Kalk (Dolomit), reich an Pb, Zn, Cd (als Chloridkomplex);
- meteorische Wässer, gesättigt an Kalk (Dolomit).

Die Durchmischung beider Lösungen hat bis zu einem gewissen Verdünnungsgrad (ca. 3 Anteile meteorische Wässer) der Solen die Übersättigung mit Pb-, Zn- und Cd-Karbonat zur Folge. Je nach Salinität bzw. Verdünnungsgrad sind die Anteile der ausgefallenen Elemente unterschiedlich. Da die Löslichkeit der Übergangsmetalle auch von der Temperatur und dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck gesteuert werden, beeinflussen sie selbstverständlich ebenfalls das Präzipitationsverhalten der Lösungen. Sie sind im gegebenen geologischen Rahmen jedoch nicht unabdingbare Voraussetzung zur Ausfällung von Pb-, Zn- und Cd-Karbonat. Aus der Kombination aller drei Parameter sind die generellen Geländebefunde der MVT-Vererzungen abzuleiten:

- Bindung an Karbonatkomplexe,
- Bindung an die oberen Teufen,
- hohe Variabilität der Korrelationen,
- rhythmische Abscheidungen mit z.T. weitem Durchhalten von Erzstratifikationen.

Ebenso lassen sich weitere Phänomene an MVT-Lagerstätten deuten, wie z.B. das Auftreten von Zebraerz und die Bindung der Vererzung an Brekzienzonen.

Die zur Ausfällung maßgebenden Prozesse sollen nachfolgend isoliert summarisch umrissen werden. Selbstverständlich wird das Geschehen von der Kombination aller Prozesse gesteuert.

### Verdünnung:

(Anmerkung: Der Einfachheit halber wird an Stelle von  $\text{CaCO}_3$ - bzw. Dolomitsättigung nur der Term "Kalksättigung" benutzt). Die Verdünnungsprozesse können durch die deszendente Zufuhr von Kalk-equilibrierten meteorischen Lösungen in die Solen erfolgen (deszendente Verdünnung) oder durch die Ausbreitung von Pb-, Zn- und Cd-gesättigten Solen in die ausschließlich Kalk-equilibrierten Lösungen (laterale Verdünnung). Beide Prozesse sind an oberflächennahe Bereiche gebunden.

Da bei deszendenter Verdünnung die meteorischen Lösungen über Spaltenzonen in solegefüllte Bereiche vordringen, sind die Ausfällungen an die Zutrittszonen der meteorischen Wässer gebunden. Übersättigungszonen mit signifikantem Volumen sind an den Übergängen von (deszendenten) Spaltensystemen in solegefüllten Kavernen zu erwarten. Da diese Übergangsbereiche häufig durch Brekzien gekennzeichnet sind, fallen bei dem gegebenen Durchmischungsmodell somit Brekzien- und Ausfällungszonen zusammen.

Das Modell der lateralen Verdünnung beinhaltet das Vordringen aufsteigender erzhaltiger Lösungen in normale Karstwässer. Als Beispiel sei die Zufuhr aufsteigender Solen in oberflächenparallele Spalten- und Hohlraumssysteme und die horizontale Ausbreitung in diesen angenommen.

Bei gleichem primären Stoffangebot verursachen die mit der Einmischung in gering salinare Lösungen durchlaufenen Verdünnungsstufen sowie die unterschiedlichen Rahmenbedingungen ( $T$ ,  $p\text{CO}_2$ ) ein verschiedenartiges räumliches Elementverteilungsmuster. Da aufsteigende Lösungen erhöhte Temperaturen und  $\text{CO}_2$ -Partialdrucke aufweisen können, ist für die Beschreibung der Elementverteilung im Halobereich die Berücksichtigung dieser Parameter erforderlich.

Bei kontinuierlicher Abnahme aller Parameter (Pb-, Zn-, Cd-, NaCl-Konzentration;  $T$  und  $p\text{CO}_2$ ) weist bei erhöhtem  $p\text{CO}_2$  Pb im Kalk-gesättigten Milieu die stärkste Ausfällungstendenz und somit die geringste Mobilität auf. Mit zunehmender Entfernung

von der Solequelle nimmt daher sowohl das Verhältnis Zn:Pb als auch Cd:Pb bei fallenden Gesamtkonzentrationen zu.

Werden jedoch bei konstantem niedrigem  $p\text{CO}_2$  ( $10^{-3.5}$  atm) die Temperaturen ebenfalls konstant gehalten (z.B.  $50^\circ\text{C}$ ), so fällt bei Zusatz von Kalk-gesättigten Lösungen Zn-Karbonat früher aus als Pb-Karbonat. Bei Ausbreitung einer hochsalinaren, mineralisierenden Lösung in eine bereits vortemperierte Umgebung normaler Karstwässer wird daher in umgekehrter Weise das Pb:Zn-Verhältnis zunehmen.

Das bei erhöhtem, konstant gehaltenem  $p\text{CO}_2$  ( $10^{-1}$  atm) und geringer Temperatur ( $25^\circ\text{C}$ ) resultierende Stoffverteilungsmuster weist wieder zentrale Pb-Präzipitation auf und eine weite distale Verbreitung von Zn.

#### Variation von Temperatur und $\text{CO}_2$ -Partialdruck

##### Vorbemerkungen:

Wie aus den Laugungs- und Lösungsversuchen an Schwarzschiefern sowie Zn-, Pb- und Cd-Karbonaten hervorgeht, sind zur Freisetzung relativ konzentrierter Schwermetalllösungen lediglich hohe Salzlasten, jedoch nicht unbedingt hohe  $\text{CO}_2$ -Partialdrucke (z.B. Cd) und Temperaturen (z.B. Zn) erforderlich. Beide Parameter sind jedoch tendenziell mit tektonischen Prozessen verknüpft und daher meist mit maßgebend zur Ausbildung des lateralen Verdünnungsmodells.

Im Laufe tektonischer Prozesse können Lösungen aus Evaporitserien mit frischem Gesteinsmaterial reagieren. Gleichzeitig werden im Bereich der Brüche den Solen höher temperierte Lösungen und  $\text{CO}_2$  zugemischt. Beide Komponenten können das Aufsteigen der spezifisch schweren Solen in oberflächennahe Bereiche auslösen bzw. zur Ausbildung eines Kreislaufsystems beitragen (Abschn. 5.7.2).

##### $\text{CO}_2$ -Partialdruck:

Die einfache  $\text{CO}_2$ -Partialdruckentlastung ist ebenfalls an die oberen Teufenbereiche gebunden. Sie führt in jedem Fall zur

gemeinsamen Ausfällung der Karbonate. Wie die experimentellen Arbeiten jedoch belegen (Abschn. 6.2.2), hängt auch in diesem Fall das Ausmaß der Ausfällung der einzelnen Elemente von der Salzlast ab. So bilden sich aus konzentrierter NaCl-Lösung mit Abklingen des  $p\text{CO}_2$  zunächst überwiegend Cerussitpräzipitate, gefolgt von Aragonit, Zn-Ausfällungen bleiben untergeordnet. In verdünnten Lösungen (bei Beibehaltung des Kalk-Gleichgewichtes) nimmt der Anteil von Zn neben Pb in den Niederschlägen signifikant zu, während Ca-Karbonat nur noch in Spuren ausfällt.

#### Temperatur:

Aus erzführenden, kalkgesättigten Chloridlösungen erfolgt bei fallender Temperatur generell Ausfällung. In der Regel sind Abkühlungsprozesse wiederum an die oberflächennahen Bereiche im Karst gebunden. Das Ausmaß der Ausfällung hängt jedoch bei den einzelnen Elementen von weiteren Bedingungen ab.

Die Ausfällung von Pb ist ausschließlich Temperatur-kontrolliert. Ähnlich verhält sich Zn bei Chloridkonzentrationen  $> 1 \text{ m}$ . Somit besteht positive Korrelation zwischen Pb und Zn. Bei geringen Chloridkonzentrationen liegt jedoch für Zn im Bereich um  $50^\circ \text{ C}$  ein Präzipitationsmaximum vor. Fallen die Temperaturen weiter, wird Zn-Karbonat wieder mobil.

Dieser auch experimentell bestätigte Befund ist wesentlich für die Halobildung karbonatgebundener Pb-Zn-Lagerstätten. Hiernach bleibt Pb nach der Ausfällung proximal und ortsfest. Da sich jedoch Zn bei fallenden Temperaturen wieder löst und der Ablagebereich in der Regel nach den Mineralisierungsprozessen von kühlen Wässern geringer Salinität durchflutet wird, wird Zn selektiv aus seiner proximalen Position gelöst und distal umverteilt (Halobildung). Zn weist unter diesen Bedingungen weder zu Pb noch Cd eine Korrelation auf.

Die Ausfällung von Cd hängt sowohl von der Temperatur, dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und der Chloridlast ab. Bei niedrigen Chloridgehalten und  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken verhält sich Cd wie Pb und wird daher mit diesem korrelieren. Im Falle hoher Salzgehalte und  $\text{CO}_2$ -

Partialdrucke löst sich Cd-Karbonat mit fallenden Temperaturen auf. Somit weist auch Cd ein eigenständiges Präzipitationsverhalten auf, das die fehlenden Korrelationen zu Pb und Zn erklärt.

Wie die Darstellung erhellt, resultiert schon der einfache Prozeß der Temperatursenkung je nach  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und Chloridlast der Lösung in völlig unterschiedlichen Korrelationsmustern. Unter Berücksichtigung der Übersättigung in Folge von Verdünnungsprozessen sind schließlich die im Gelände beobachteten Irregularitäten der Korrelationen trotz gleichzeitigen hohen Stoffangebotes von Pb, Zn und Cd leicht einzusehen.

#### Weitere Phänomene

##### Erzrhythmite:

Die Ausbildung von Erzrhythmiten ist eine notwendige Konsequenz des entwickelten Geneseschemas. In der Folge eines tektonischen Ereignisses wird ein Karsthohlraum mit erzführender Sole verfüllt. Da tektonische Prozesse in der Regel iterativ ablaufen, erfolgt die Lösungszufuhr episodisch. Außerdem ist anzunehmen, daß die einzelnen Lösungsschübe jeweils ähnliche Zusammensetzung aufweisen, da die Rejuvenation der tektonischen Prozesse in ein und demselben "Muttergesteinskomplex" aktiv sein wird.

Erzstratifikationen mit weit durchhaltender Konstanz der Zusammensetzung ist vor allem zu erwarten, wenn die Ausfällung auf Grund der Verdünnung der Solen mit normalen Karstwässern während oder kurz vor der Platznahme in Kavernen erfolgt. Für jedes Zufuhrereignis von Solen kann außerdem ein ähnlicher Verdünnungsgrad angenommen werden, etwa durch die Zumischung von in Siphons gespeicherten Wässern mit definiertem Volumen zu Solelösungen, deren Volumen wiederum durch die Größe der Karsthohlräume vorgegeben wird. Die ausfallenden Erzbänder sind folglich hinsichtlich Zusammensetzung und Mächtigkeit über weite Strecken identisch.

Variationen in der Zusammensetzung sind im Bereich des Zutritts deszendenter Spaltensysteme möglich. Die im Zutrittsbereich zen-

trierten Effekte der Abkühlung,  $\text{CO}_2$ -Druckentlastung sowie bevorzugten Zumischung von Karstwässern lassen die Konzentration der Erzpräzipitation an diesen Stellen erwarten.

#### "Zebraerz":

Die meisten karbonatgebundenen Pb-Zn-Lagerstätten zeichnen sich durch das zumindest sporadische Auftreten von "Zebraerz" aus. Wie die Bezeichnung anschaulich umreißt, handelt es sich um eine Substrat-parallele Wechsellagerung im mm-Bereich von Erz und Kalk (Dolomit). Die einzelnen Lagen zeigen identische Mächtigkeiten.

Der Ausfällungsversuch aus einer hochsalinaren Lösung, die beim  $\text{pCO}_2 = 10^{-1}$  atm equilibriert worden war, demonstriert, daß alleine durch den Abbau des  $\text{pCO}_2$  sukzessive zunächst  $\text{PbCO}_3$ , dann  $\text{CaCO}_3$  ausfallen. Bei mehrfacher Zufuhr solcher Lösungen wird bei der gegebenen Konstanz in Zusammensetzung und Volumen an einzelnen Lokationen dieser Lagerstätten "Zebraerz" ausfallen.

#### Sulfidbildung:

Karbonatische Erze in Kalk- bzw. Dolomitkomplexen sind relativ selten bekannt (z.B. Argentiera, Italien; ASSERETO et al., 1977). Anteilige Gehalte von karbonatischen Erzen werden jedoch häufiger beschrieben (z.B. KUCHA, 1988, 1989; KUCHA & CZAJKA, 1984; OSMAN & PIESTRZYNSKI, 1989). Den Autoren zufolge weisen Gehalte von ZnO bis zu 2.3 % sowie mittlere PbO-Konzentrationen von 3.7 % von mit Sulfiden verwachsenem Dolomit (Analytik: Mikrosonde) auf die Zn- und Pb-Metasomatose von Kalzit und Dolomit als ersten Schritt des Vererzungsgeschehens hin. Auf diese Vorphase erfolgt nach KUCHA (1989) die anschließende Umbildung in Sulfid.

So wesentlich der aufgezeigte Ansatz ist, sind doch bei der intensiven Verwachsung von Ca-(Mg-)Karbonat mit ZnS und PbS die recht untergeordnet auftretenden Quanten an Erzkarbonat auch durch spätere Austauschprozesse von Metallionen zwischen Karbonat und Sulfid zu deuten. Außerdem kann der Ansatz einer Karbonatmetasomatose weder die Ausbildung scharf ausgeprägter

Erzrhythmite erklären noch die Bindung der Vererzung an den Top oder die eigentümliche Inkonsistenz der Korrelationscluster von Pb, Zn und Cd. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Phänomene und genetischen Prozesse haben vielmehr einen spezifischen Erztransport mit Karbonat-Chlorid-Lösungen und die eigenständige Präzipitation der Minerale in karbonatischer Form zur Voraussetzung.

Die Sulfidbildung aus Erzkarbonaten ist ein ohne weiteres schon unter Standardbedingungen ablaufender, exogener Prozeß (KULLERUD, 1965, 1967). Nach KULLERUD liegen bei der Umsetzung von Pb-Karbonat mit Schwefel bei 200° C nach einer Reaktionszeit von 1 Std. bereits beträchtliche Mengen an PbS vor. Die von KULLERUD mit reinem Schwefel vorgenommenen Versuchsdurchführungen in evakuierten Quarzgefäßen bei Temperaturen zwischen 100-300° C lassen sich in Analogie an niedrigthermale geologische Prozesse leicht modifizieren:

Bei Raumtemperatur wurde H<sub>2</sub>S durch Wasser (aqua dest.) geleitet, in welchem sich die im Laufe der Untersuchungen hergestellten Präzipitate (Metallkarbonate, Abschn. 6.2.2) befanden. Die Durchspülungszeit betrug lediglich 1 Std. Nach einer Standzeit von 3 Tagen waren PbCO<sub>3</sub> quantitativ, ZnCO<sub>3</sub> teilweise in die entsprechenden Sulfide umgewandelt.

Als Grundgleichungen für die Reaktionen können gesetzt werden (Me = Pb, Zn):



Im Falle von Gleichung a) werden mit der Bildung der Sulfide für Zn ca. 69 kJ/Mol, für Pb 66 kJ/Mol frei. Nach Ansatz b) resultiert ein Energieumsatz von ca. -54 kJ/Mol bei beiden Elementen (jeweils Standardbedingungen).

Wie mehrfach dargelegt, ist die Genese von H<sub>2</sub>S aus Sulfaten ein unter vielfältigen Bedingungen leicht ablaufender Prozeß. Die Verfügbarkeit von H<sub>2</sub>S zur Sulfidisierung von Metallkarbonaten ist daher auf Grund der geologischen Assoziation der MVT-

Lagerstätten mit Evaporitserien ohne weiteres einzusehen. Bei der Zufuhr von  $H_2S$  zu Metallkarbonaten werden sich auch bei niedrigen Temperaturen und bei auch nur sehr kurzfristiger Zufuhr von  $H_2S$  Sulfide bilden und in dem gegebenen karbonatischen Environment stabil bleiben. Umgekehrt sind nur unter außerordentlichen Umständen Prozesse möglich, die Sulfide aus einem karbonatischen Umfeld mobilisieren können. Die Anlage von karbonatgebundenen Blei-Zink-Sulfiden des Mississippi-Valley-Typs bilden somit das Endglied einer Entwicklung, die in Kürze wie folgt zu umreißen ist:

- Mobilisierung von Pb, Zn und Cd aus Silikaten, insbesondere Schwarzschiefern mit chloridreichen (evaporitischen) Lösungen;
- Transport als Chloridkomplex in Karsthohlräume;
- Ausfällung als Metallkarbonat infolge:
  - Verdünnung mit Kalk- bzw. Dolomit-gesättigten Karstwässern,
  - Abnahme des  $CO_2$ -Partialdruckes,
  - Temperaturabnahme;
- $H_2S$ -Zufuhr und Sulfidisierung.

Hohe Temperaturen und  $CO_2$ -Partialdrucke modifizieren den Ablauf der Vorgänge. Zur Ausfällung von Metallkarbonaten ist jedoch effektiv lediglich erforderlich die Interaktion von:

- chloridreichen, karbonatgesättigten Lösungen, die sich im Konzentrationsgleichgewicht mit Pb-, Zn- und Cd-Karbonat befinden;
- chloridarmen, karbonatgesättigten Lösungen.

Die Sulfidisierung kann zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt erfolgen.



## 8. FOLGERUNGEN

Aus der statistischen Bearbeitung der Spurenelementgehalte der Zechsteinkarbonate des Untersuchungsgebietes resultieren folgende Elementgruppierungen bzw. Bindungsformen:

- Fe und Mn liegen als Oxid bzw. Hydroxid vor.
- Ni, Co, As und V (Buntmetallgruppe) sind überwiegend an die Fe-Mn-Oxid-Hydroxide gebunden (adsorptive Bindung).
- Zn, Pb und Cd (Erzmetallgruppe) treten in karbonatischer Form auf.
- Na und Sr repräsentieren die Evaporitelemente.

Die Gehalte der Übergangsmetalle in den Karbonaten zeichnen sehr genau den Verlauf der Serien des Untergrundes durch eine Überdeckung von mehr als 100 m nach. Positive Anomalien an Bunt- und Erzmetallen befinden sich ausschließlich im Top des Zechstein über den Schwarzschiefern. Die geochemische Analytik ist somit in der Lage, verdeckte Strukturen des Basements zu detektieren.

Die Korrelationen der Evaporitelemente zu den Bunt- und Erzmetallen belegen eindeutig die maßgebliche Bedeutung von Salzlaugen an den Umverteilungsprozessen. Das Ausmaß des Stoffumsatzes und die Elementproportionen werden gesteuert von

- a) der Intensität der tektonischen Beanspruchung und den damit verbundenen Wegsamkeiten für Lösungen;
- b) der Geometrie des Störungsverlaufs mit maximaler Stoffzufuhr bei einer fokussierenden Konstellation des geologischen Rahmens;
- c) der geometrischen Zuordnung eines überprägten Karbonatareales zu Schwarzschiefern des Basements und zu den Evaporitserien des Beckens.

Die Buntmetalle werden zwar mit den Salzlösungen zugeführt, können jedoch nach der Ausfällung bei der Perkolation von hohen Salzlasten bzw. großen Lösungsmengen auf Grund der nur adsorptiven Bindung wieder gelöst und dispergiert werden (Chromatogra-

phie-Effekt). Anreicherungen bis zur Bauwürdigkeit sind daher unwahrscheinlich. Die Elemente Pb, Zn und Cd sind als Karbonate präzipitiert. Sie werden daher von Umlagerungsvorgängen durch Salinarlösungen weniger tangiert und können hohe Akkumulationsraten erreichen.

Alle Vorkommen mit erhöhten Gehalten von Pb, Zn und Cd sind durch folgende Besonderheiten charakterisiert:

- Sie treten ausschließlich in den obersten Zechsteinhorizonten auf.
- Obwohl in den einzelnen Anomalien Pb, Zn und Cd angereichert sind, liegen doch nur äußerst selten gemeinsame positive Korrelationen vor.

Ausgehend von den einfachsten Gegebenheiten der geologischen Rahmenbedingungen sind an den Stoffumverteilungsprozessen folgende Lösungen beteiligt:

- chloridreiche Solen, gesättigt an Kalk (Dolomit), reich an Pb, Zn und Cd (als Chloridkomplexe);
- meteorische Wässer, gesättigt an Kalk (Dolomit).

Die Durchmischung beider Lösungen hat bis zu einem gewissen Verdünnungsgrad (ca. 3 Anteile meteorische, karbonatgesättigte Wässer) der Solen die Übersättigung mit Pb-, Zn- und Cd-Karbonat und deren Ausfällung zur Folge. Je nach Salinität bzw. Verdünnungsgrad sind die Anteile der ausgefallenen Elemente unterschiedlich. Da die Löslichkeit der Übergangsmetalle auch von der Temperatur und dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck gesteuert wird, modifizieren sie ebenfalls das Präzipitationsverhalten der Lösungen. Zur Ausfällung von Metallkarbonaten ist effektiv lediglich erforderlich die Interaktion von zwei Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung.

Wie die experimentellen Arbeiten belegen, kann die Sulfidisierung zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt erfolgen. Nach erfolgter Sulfidisierung sind die Erze unter den in Karbonatgesteinen allgemein vorliegenden Rahmenbedingungen nahezu

irreversibel festgelegt.

Aus den Untersuchungen resultieren als notwendige Voraussetzungen zur Anlage von MVT-Lagerstätten folgende geologische Rahmenbedingungen:

- Karbonat (Kalk, Dolomit) in Kontakt mit spurenelementreichen Gesteinen (z.B. Schwarzschiefer);
- Evaporitserien;
- aktive Tektonik als Voraussetzung zur Laugung von Schwermetallen mit chloridischen Lösungen aus Schwarzschiefern;
- Durchmischung karbonatgesättigter meteorischer und evaporitischer Lösungen, wobei letztere reich an Schwermetall-Chloridkomplexen sind.

Besonders intensive Mineralisierungen sind zu erwarten in Bereichen mit

- Lösungszufuhr deszendenter meteorischer Wässer (karbonatgesättigt) und/oder ascendenter Zufuhr von Laugen (etwa im Bereich einer Wärmeanomalie). Diese Bedingungen setzen Spaltensysteme bzw. Brekzienzonen voraus.
- Karsthohlräumen, in welchen langfristig aus Mischlösungen die Mineralisationen ausfallen können.

Aus den dargestellten Gegebenheiten resultiert als allgemein gültige notwendige Folge bei der Anlage von MVT-Lagerstätten:

- Bindung an Karbonatkomplexe;
- Bindung an die oberen Teufen;
- hohe Variabilität der Korrelationen.

## L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S :

- ABBEY, S. (1983): Studies in "Standard Samples" of silicate rocks and minerals 1969-1982.- Geol. Surv. Canada, 83-15: 114 p.
- AHRLAND, S., GRENTHE, J. & NAREN, B. (1960): The ion exchange properties of silica gel. I. The sorption of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ , Zr (IV), Nb, U (IV) and Pu (IV).- Acta Chem. Scand., 14: 1059-1076.
- AKANDE, S.O. & ZENTILLI, M. (1984): Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the Gays River lead-zinc deposit, Nova Scotia, Canada.- Econ. Geol., 79: 1187-1211.
- ALEXANDERSSON, T. (1972): Intergranular growth of marine aragonite and Mg-calcite: evidence of precipitation from supersaturated seawater.- Jour. Sed Petrol., 42: 441-460.
- AMUNDSON, R. & KELLY, E. (1987): The chemistry and mineralogy of a  $\text{CO}_2$ -rich travertine depositing spring in the California Coast Range.- Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 2883-2890.
- ANDERSON, G.M. (1975): Precipitation of Mississippi Valley-type ores.- Econ. Geol., 70: 937-942.
- ANDERSON, G.M. (1978): Basinal brines and Mississippi Valley-type ore deposits.- Episodes, 2: 15-19.
- ANDERSON, G.M. & MACQUEEN, R.W. (1982): Ore deposit models - 6. Mississippi Valley-type lead zinc deposits.- Geoscience Canada, 9: 108-117.
- ANGUS, J.G., RAYNOR, J.B. & ROBSON, M. (1979): Reliability of coefficients in carbonate systems: evidence for inhomogeneous distribution of impurity cations.- Chem. Geol., 27: 181-205.

- ASSERETO, R., BRUSCA, C., GAETANI, M. & JADOUL, FL. (1977): Le mineralizzazioni Pb-Zn nel Triassico delle Dolomiti. Quadro geologico e interpretazione genetica.- L'Industria Mineraria, 11/12: 367-402.
- AUBAGUE, M., ORGEVAL, J.-J., SOULIE, M., BOYER, F. & COMBES, J.P. (1977): Les gites minéraux de la terminaison meridionale du Massif central et de sa bordure languedocienne.- Bull. BRGM, (2) 2: 139-181.
- BABUSHKIN, V.I., MATVEYEV, G.M. & MCHEDLOV - PETROSSYAN, O.P. (1985): Thermodynamics of silicates.- 459 pp., Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (Springer).
- BAKER, P.A., GIESKES, J.M. & ELDERFIELD, H. (1982): Diagenesis of carbonates in deep-sea sediments - evidence from Sr/Ca ratios and interstitial dissolved  $\text{Sr}^{2+}$  data.- Jour. Sed. Petrol.- 52: 71-82.
- BALL, J.W., JENNE, E.A. & NORDSTROM, D.K. (1979): WATEQ2 ... a computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters.- In: Jenne, E.A. (Ed.): Chemical modelling in aqueous systems. Speciation, sorption, solution and kinetics.- Am. Chem. Soc. Symposium Series, 93: 815-835.
- BALL, J.W., NORDSTROM, K.D. & ZACHMANN, D. (1987): WATEQ4F - a personal computer FORTRAN translation of the geochemical model WATEQ2 with revised data base.- USGS open file report 87-50: 108 pp.
- BAES, C.F. & MESMER, R.E. (1976): The hydrolysis of cations. John Wiley, New York; 458 p.
- BARETT, T.J. & ANDERSON, G.M. (1982): The solubility of sphalerite and galena in NaCl brines.- Econ. Geol., 77: 1923-1933.
- BARNES, H.L. (1981): Measuring thermodynamically-interpretable solubilities at high pressures and temperatures.- Physics

and Chemistry of the Earth, Vol. 13 & 14: 321-338, New York, Oxford, Toronto, Paris, Frankfurt, Sydney (Pergamon Press).

- BATHURST, R.G.C. (1975): Carbonate sediments and their diagenesis.- 658 S. (Elsevier).
- BAUSCH, W.M. (1965): Strontiumgehalte in süddeutschen Malmkalken.- Geol. Rundschau, 55: 86-96.
- BAUSCH, W.M. (1968): Outlines of strontium in marine limestones. In: Müller, G. & Friedman, G.M. (Eds.): Recent developments in carbonate sedimentology in Central Europe, 106-115.
- BEALES, F.W. (1975): Precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type ore deposits.- Econ. Geol., 70: 943-948.
- BEALES, F.W. & JACKSON, S.A. (1975): Precipitation of lead-zinc ores in carbonate reservoirs as illustrated by Pine Point ore field, Canada.- Transactions Inst. Min. Metallurgy, Sect. B, 75: 278-285.
- BEALES, F.W. & HARDY, J.L. (1977): The problem of recognition of occult evaporites with special reference to Southeast Missouri.- Econ. Geol., 72: 487-490.
- BEALES, F.W. & HARDY, J.L. (1980): Criteria for the recognition of diverse dolomite types with an emphasis on studies of host rocks for Mississippi Valley-type ore deposits.- In: Zenger, D.J., Dunham, J.B & Ethington, R.L (Eds): Concepts and models of dolomitization.- Soc. Econ. Paleont. Min., Spec. Publ., 28: 197-213.
- BEHREND, F. & STAESCHE, K. (1936): Erläuterungen zur geologischen Karte von Preußen und benachbarten deutschen Ländern 1:25000, Blatt Mengerlinghausen, 57 S.

- BENNETT, A.C. & ADAMS, F. (1982): Solubility and solubility product of gypsum in soil solutions and other aqueous solutions.- Soil Science Soc. Am. Proc., 36: 288-291.
- BENSON, L. & MATTHEWS, R.K. (1971): Electron microprobe studies of magnesium distribution in carbonate cements and recrystallized skeletal grainstones from the Pleistocene of Barbados, West Indies.- Jour. Sed. Petrology, 41: 1018-1025
- BERNER, R.A. (1967): Comparative dissolution characteristics of carbonate minerals in the presence and absence of aqueous magnesium ion. Am. Jour. Sci. , 265, 45 - 70.
- BILINSKI, H., HUSTON, R. & STUMM, W. (1976): Determination of the stability constants of some hydroxo and carbonatocomplexes by anodic stripping voltammetry and differential pulse polarography.- Anal. Chim. Acta, 84: 157-164.
- BILINSKI, H. & SCHINDLER, P. (1982): Solubility and equilibrium constants of lead in carbonate solutions (25°C, I = 0.3 mol dm<sup>-3</sup>).- Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 921-928.
- BILLINGS, G.K., KESLER, S.E. & JACKSON, S.A. (1969): Relations of zinc-rich formation waters, northern Alberta, to the Pine Point ore deposit.- Econ. Geol., 64: 385-391.
- BLOCK, R. (1986): Geochemische und mineralogische Faziesuntersuchungen des Zechstein 3 im Bereich des Westheimer Abbruches. Unveröff. Diplomarbeit, Inst. f. Geol. u. Paläont., TU Braunschweig, 164 S.
- BODEN, K. (1912): Das Kupfererzvorkommen im unteren Glindetale bei Niedermarsberg (Stadtberge) in Westfalen.- Glückauf, 48: 937-946, 981-988.
- BOGACZ, K., DZULYNSKI, S. & HARANCZYK, C. (1973): Caves filled with clastic dolomite and galena mineralization in disaggregated dolomites.- Rocznik Polskiego Towarzystwa Geolo-

- gicznego. Annales de la Societe Geologique de Pologne, 43: 63-68.
- BOREVSKY, L.V., VARTANYAN, G.S. & KULIKOV, T.V. (1984): Hydrogeological essay.- In: Kozlovsky, E.A., (Ed.): The Kola super-deep borehole, 240-254.
- BOURCIER, W.L. & BARNES, H.L. (1987): Ore solution chemistry - VII. Stabilities of chloride and bisulfide complexes of zinc to 350°C.- Econ. Geol., 82: 1839-1863.
- BOYLE, R.W. (1979): The geochemistry of gold and its deposits.- Geol. Surv. Can. Bull., 280: 584 pp.
- BOYLE, R.W. (1961): Geology, geochemistry and origin of the gold deposits of the Yellowknife district, Northwest Territories.- Geol. Surv. Can. Mem., 310: 193 pp.
- BRADLEY, D.J. & PITZER, K. S. (1979): Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350°C and 1 kbar.- J. Phys. Chem., 83: 1599-1603.
- BREITKREUZ, H. (1987): Geochemische Charakteristik der Zechstein- und Oberkreide-Karbonate im Einflußgebiet des Westheimer Abbruches (NW-Hessen, O-Westfalen).- Braunschweigische Geologisch - Paläontologische Dissertationen 6, 165 S.
- BRONSTED, J.N. (1922): Calculation of the osmotic and activity functions in solution of uni-valent salts.- J. Am. Chem. Soc., 44: 938-948.
- BRIMHALL, G.H. & CRERAR, G.H. (1987): Ore fluids; magmatic to supergene.- In: Carmichael, L.S.E. & Eugster, H.P. (Ed.): Thermodynamic modelling of geological materials: minerals, fluids and melts.- Min. Soc. Am., Rev. Min., 17: 235-321.
- BYRNE, R.H. (1981): Inorganic lead complexation in natural seawater determined by UV spectroscopy.- Nature, 290: 487-489.



- BURNHAM, C.W. (1979): Magmas and hydrothermal fluids.- In: Barnes, H.L. (Ed.): Geochemistry of hydrothermal ore deposits.- 71-136, New York (Wiley).
- BURST, J.F. (1976): Argillaceous sediment dewatering.- Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 4: 293-318.
- CAMERON, E.M. (1977a): Geochemical dispersion in lake waters and sediments from massive sulphide mineralization, Agricola Lake area, Northwest Territories.- J. Geochim. Explor., 7: 327-348.
- CAMERON, E.M. (1977b): Geochemical dispersion in mineralized soils of a permafrost environment.- J. Geochim. Explor., 7: 301-326.
- CAMPBELL, N. (1967): Tectonics, reefs and stratiform lead-zinc deposits of the Pine Point area, Canada.- Econ. Geol. Mem., 3: 59-70.
- CARPENTER, A.B., TROUT, M.L. & PICKETT, E.E. (1974): Preliminary report on the origin and chemical evolution of lead and zinc-rich oil field brines in central Mississippi.- Econ. Geol., 69: 1191-1206.
- CATHLES, L.M. (1981): Fluid flow and genesis of hydrothermal deposits.- Econ. Geol., 75th Anniversary Volume, 424-457.
- CATHLES, L.M. & SMITH, A.T. (1983): Thermal constraints on the formation of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits and their implications for episodic basin dewatering and deposit genesis.- Econ. Geol., 78: 983-1002.
- CHAREF, A. & SHEPPARD, S.M.F. (1988): The Malines cambrian carbonate-shale-hosted Pb-Zn-deposit, France; Thermometric and isotopic (H, O) evidence for pulsating hydrothermal mineralization.- Mineral. Deposita, 23: 86-95.

- CHRIST, C.L., HOSTETLER, P.B. & SIEBERT, R.M. (1974): Stabilities of calcite and aragonite.- Jour. Res. U.S. Geol. Surv., 2: 175-184.
- COVENEY, R.M. & GLASCOCK, M.D. (1989): A review of the origins of metal-rich Pennsylvanian black shales, central U.S.A., with an inferred role for basinal brines.- Applied Geochem., 4/4: 347-368.
- CRAZE, B. (1977): Restoration of Captains Flat mining area.- J. Soil. Conserv. Serv. N.S.W., 33: 98-105.
- DAVIDSON, C.F. (1965): A possible model of origin of stratabound copper ores.- Econ. Geol., 60: 942-954.
- DAVIES, C.W. (1962): Ion association.- 190 pp., London (Butterworths).
- DAVIS, J.A., FULLER, C.C. & COOK, A.D. (1987): A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and subsequent solid solution formation.- Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 1477-1490.
- DEJONGHE, L., BOULÉGUE, J., DEMAIFFE, D. & LETOLLE, R. (1989): Isotope geochemistry (S, C, O, Sr, Pb) of the Chaudfontaine mineralization (Belgium).- Mineral. Deposita, 24: 132-140.
- DELERI, Y. (1976): Stratigraphie und Fazies des Zechsteins im Ost-sauerland im Raum Adorf-Niedermarsberg.- Diss. TU Clausthal, 162 S. (unveröff.).
- DIN 19684 (1977): Chemische Laboruntersuchungen. Bestimmung der Austauschkapazität des Bodens und der austauschbaren Kationen. Teil 8: 2 S.; Berlin, Köln (Beuth-Verlag).
- DOERFFEL, K. (1984): Statistik in der analytischen Chemie.- 192 S., Weinheim (Verlag Chemie).

- DREVER, J.L. (1982): The geochemistry of natural waters.- 388 S. (Prentice-Hall).
- DUNSMORE, H.E. (1973): Diagenetic processes of lead-zinc emplacement in carbonates.- Inst. Min. Metall. Trans., Sect. B, 82: 168-173.
- DUNSMORE, H.E. & SHEARMAN, D.J. (1977): Mississippi Valley-type lead-zinc orebodies: a sedimentary and diagenetic origin.- In: Garrard, P. (Ed.): Proceedings of the forum on oil and ore in sediments. Dep. of Geol., Imperial College London, 189-201.
- FEDOROV, V.A., CHERNIKOVA, O.E. & MIRONOV, V.E. (1970): Influence of ionic strength and temperature on the formation of chloro-complexes of zinc.- Russ. Jour. Inorg. Chem., 15: 1082-1084.
- FLÜGEL, H.W. & WEDEPOHL, K.H. (1967): Die Verteilung des Strontiums in oberjurassischen Karbonatgesteinen der nördlichen Kalkalpen.- Cont. Mineral. Petrol., 14: 229-249.
- FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. (1974): Schwermetalle in Flüssen und Seen.- 225 S. (Springer).
- FÖRSTNER, U. (1981): Umweltchemische Analyse und Bewertung von metallkontaminierten Schlämmen.- Chemiker - Zeitung, 105: 165-174.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. (1981): Metal pollution in the aquatic environment.- 2. Aufl.; 146 S., Berlin (Springer).
- FÖRSTNER, U. & CALMANO, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen.- Vom Wasser, 59: 83-92.
- FONTBOTE, L. (1981): Strata-bound Zn - Pb - F - Ba - deposits in carbonate rocks: new aspects of paleogeographic location facies factor and diagenetic evolution.- Dissertation Heidelberg, 192 S.

- FONTBOTE, L. & AMSTUTZ, G.C. (1982): Observations on ore rhythmites of the Trzebionka Mine, Upper Silesian-Cracow Region, Poland.- In: Amstutz, G.C. et al. (Ed.): Ore Genesis - The State of the Art.- Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (Springer).
- FONTBOTE, L., AMSTUTZ, G.C. & SAMANIEGO, A. (1981): Facies and diagenetic crystallization of ore minerals in strata-bound Zn-Pb deposits (e.g.: San Vicente, East-Central-Peru).- Zbl. Geol. Paläont. Teil I, 3/4: 465-477.
- FRANKLIN, M.L. & MORSE, J.W. (1983): The interaction of manganese (II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater.- Marine Chem., 12: 241-254.
- FRAPE, S.K. & FRITZ, P. (1981): A preliminary report on the occurrence and geochemistry of saline groundwaters on the Canadian Shield.- Atomic Energy of Canada Limited, Technical Record., 136: 71 pp.
- FRAPE, S.K. & FRITZ, P. (1982): Chemistry and isotopic composition of saline groundwaters from the Sudbury basin, Ontario.- Canadian Journ. Earth Sci., 19: 645-661.
- FRAPE, S.K. & FRITZ, P. (1987): Geochemical trends from groundwaters from the Canadian Shield.- In: Fritz, P. & Frape, S.K. (Ed.): Saline water and gases in crystalline rocks.- Geol. Ass. Can., Spec. Paper 33: 19-38.
- FRAPE, S.K., FRITZ, P. & McNUTT, R.H. (1984): The role of water-rock interaction in the chemical evolution of groundwaters from the Canadian Shield.- Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 1617-1627.
- FRITZ, P. & FRAPE, S.K. (1982): Saline groundwaters in the Canadian Shield - a first overview.- Chem. Geol., 36: 179-190.

- FULLER, C.C. & DAVIS, J.A. (1987): Processes and kinetics of  $\text{Cd}^{2+}$  sorption by a calcareous aquifer sand.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1491-1502.
- FYFE, W.S., PRICE, N.J. & THOMPSON, A.B. (1978): Fluids in the earth crust.- *Dev. in Geochem. 1*, Amsterdam (Elsevier).
- GAMSJÄGER, H. (1989): Thermodynamic aspects of dissolution reactions in the system  $\text{Mg}^{2+}$  -  $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{CO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$ .- In: Möller, P. (Ed.): *Magnesite.- Monograph series on mineral deposits.*, 28: 269-286, Berlin, Stuttgart (Bornträger).
- GAMSJÄGER, H., STUBER, H.U. & SCHINDLER, P. (1965): Zur Thermodynamik der Metallcarbonate (1. Mitteilung).- *Helv. Chim. Acta.*, 48: 723-729.
- GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L. (1965): *Solutions, minerals and equilibria.*- 450 S. (Harper & Row.).
- GARVEN, G. (1985): The role of regional fluid flow in the genesis of Pine Point deposits, Western Canada Sedimentary basin.- *Econ. Geol.*, 80: 307-324.
- GARVEN, G. & FREEZE, R.A. (1982): The role of regional groundwater flow in the formation of ore deposits in sedimentary basins: a quantitative analysis. In: Ozory, G. (Ed.): *Proceedings of the Second National Hydrogeological Conference.*- Int. Ass. Hydrogeol., Canadian Chapter, 59-68.
- GARVEN, G. & FREEZE, R.A. (1984a): Theoretical analysis of the role of ground water flow in the genesis of stratabound ore deposits. 1. Mathematical and Numerical Model.- *Am. J. Sci.*, 284: 1085-1124.
- GARVEN, G. & FREEZE, R.A. (1984b): Theoretical analysis of the role of ground water flow in the genesis of stratabound ore deposits. 2. Quantitative Results.- *Am. J. Sci.*, 284: 1125-1174.

- GELSENBERG AG (1982): Bohrprotokolle zu "project: carbonate hosted Pb/Zn", area Westheim (unveröff.).
- GELSENBERG AG (1982): Bohrprotokolle zu "project: carbonate hosted Pb/Zn" im Gebiet Korbach (unveröff.).
- GENSMER, R.A. & WEISS, M.P (1980): Accuracy of calcite/dolomite ratios by x-ray diffraction and comparison with results from staining techniques.- J. Sed. Petrol., 50(2): 626-629.
- GHAZBAN, F., SCHWARCZ, H.P. & FORD, D.C. (1990): Carbon and Sulfur Isotope Evidence for In Situ Reduction of Sulfate, Nanisivik Lead-Zinc Deposits, Northwest Territories, Baffin Island, Canada. Econ. Geol., 85, 360 - 375.
- GIBLIN, A.M. (1978): Experiments to demonstrate mobility of metals in waters near basemetal sulphide deposits.- Chem. Geol., 23: 215-223.
- GILES, P.S., BOEHMER, R.C. & RYAN, R.J. (1979): Carbonate banks of the Gays River Formation in central Nova Scotia.- Province of Nova Scotia, Department of Mines, Paper 79-7.
- GIORDANO, T.H. & BARNES, H.L. (1979): Ore solution chemistry IV. PbS solubility in bisulfide solutions to 300°C.- Econ. Geol., 74: 1637-1646.
- GIORDANO, T.H. & BARNES, H.L. (1981): Lead transport in Mississippi Valley-type ore solutions.- Econ. Geol., 76: 2200-2211.
- GOLL, M. & REUPKE, B.-H. (1989): Vergleichende pedochemische Kartierung von schwermetallbelasteten Waldböden im Bereich des Forstamts Bad Harzburg (Oberharz), auf den Meßtischblättern Clausthal-Zellerfeld (4128) und Bad Harzburg (4129).- Unveröff. Diplomarbeit, Inst. f. Geol. u. Paläont., TU Braunschweig, 128 S.

- GOVETT, G.J.S. & WHITEHEAD, R.E.S. (1974): Origin of metal zoning in stratiform sulfides: a hypothesis.- *Econ. Geol.*, 69: 551-556.
- GOVETT, G.J.S., GOODFELLOW, W.D. & WHITEHEAD, R.E.S. (1976): Experimental aqueous dispersion of elements around sulfides.- *Econ. Geol.*, 69: 551-556.
- GRAF, D.L. (1982): Chemical osmosis, reverse chemical osmosis, and the origin of subsurface brines.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1431-1448.
- GRUPE, O. & PAECKELMANN, W. (1936): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Preußen und benachbarten deutschen Ländern 1:25000, Blatt Marsberg, 61 S.
- GÜNTELBURG, E. (1926): Untersuchungen über Ioneninteraktion.- *Zt. Phys. Chemie.*, 123: 199-247.
- GULBRANDSEN, R.A. (1960): A method of x-ray analysis for determining the ratio of calcite to dolomite in mineral mixtures.- *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1111D: 147-152.
- GUSTAFSON, L.B. & WILLIAMS, N. (1981): Sediment-hosted stratiform deposits of copper, lead and zinc.- *Econ. Geol.*, 75 th Anniv. Vol.: 139-178
- HAHNE, H.C.H. & KROONTJE, W. (1973): Significance of pH and chloride concentration on behavior of heavy metal pollutants: Mercury (II), Cadmium (II), Zinc (II), and Lead (II).- *J. Environ. Quality*, 2/4: 444-450.
- HALL, W.E. & FRIEDMAN, J. (1963): Composition of fluid inclusions, Cave in Rock fluorite district, Illinois, and Upper Mississippi Valley zinc-lead district.- *Econ. Geol.*, 58: 886-911.
- HANDZIG, K. (1925): Zur Frage der Entstehung der Kupfererzlagstätte von Stadtberge (Marsberg) in Westfalen.- *Diss. TU Berlin*, 32 S.

- HARRISON, R.M. & LAXEN, D.P.H. (1980): Physico-chemical speciation of lead in drinking water.- *Nature*, 286: 791-793.
- HARVIE, C.E., MÖLLER, N. & WEARE, J.H. (1984): The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na - K - Mg - Ca - H - Cl - SO<sub>4</sub> - OH - HCO<sub>3</sub> - CO<sub>3</sub> - CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 723-751.
- HARVIE, C.E., GREENBERG, J.P. & WEARE, J.H. (1987): A chemical equilibrium algorithm for highly nonideal multiphase systems: Free energy minimization.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1045-1057.
- HAYES, K.F. & LECKIE, J.O. (1986): Mechanism of lead ion adsorption at the goethite/water interface. In: Davis, J.A. & Hayes, K.F. (Eds.): *Geochemical processes at mineral surfaces*.- Am. Chem. Soc. Symp. Series, 323: 114-141.
- HAYNES, F.M. & KESLER, S.E. (1987): Chemical evolution of brines during Mississippi Valley-type mineralization: Evidence from East Tennessee and Pine Point.- *Econ. Geol.*, 82: 53-71.
- HAYNES, S.J. & MOSTAGHEL, M.A. (1979): Formation temperature of fluorite in the Lockport Dolomite in Upper New York State as indicated by fluid inclusion studies - with a discussion of heat sources - a discussion.- *Econ. Geol.*, 74: 154-159.
- HEGEMANN, F. (1949): Die Herkunft des Mo, V, As und Cr in Wulfeniten.- *Heidelberger Beitr. Min. Petr.*, 1: 690.
- HEIN, P. & SCHAEFFER, R. (1983): Kupfererze bei Marsberg.- In: *Alter, Genese und wirtschaftliche Bedeutung der postvariszischen Gangmineralisation in Mitteleuropa (Oberperm bis Tertiär)*. Jahrestagung der GDMB 1983 in Warstein, 44-62.



- HELGESON, H.C. (1964): Complexing and hydrothermal ore deposition.- 128 pp., London (Pergamon Press).
- HELGESON, H.C. (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. Am. J. Sci., 267, 729 - 804.
- HELGESON, H.C. & KIRKHAM, D.H. (1974): Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. II: Debye - Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties.- Am. Jour. Sci., 274: 1199-1261.
- HELGESON, H.C., DELANY, J.M., NESBITT, W.H. & BIRD, D.K. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals.- Amer. Jour. Sci., 278-A: 229 pp.
- HELGESON, H.C., KIRKHAM, D.H. & FLOWERS, G.C. (1981): Theoretical predictions of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb.- Am. Jour. Sci., 281: 1249-1516.
- HEM, J.D. (1976): Geochemical controls on lead concentrations in stream water and sediments.- Geochim. Cosmochim. Acta., 40: 599-609.
- HENNING, W. (1971): Löslichkeit von Zinkblende unter hydrothermalen Bedingungen im System ZnS-NaCl.- N. Jb. Min. Abh., 116: 61-79.
- HEYL, A.V., LANDIS, G.P. & ZARTMAN, R.E. (1974): Isotopic evidence for the origin of Mississippi Valley-type mineral deposits: A review.- Econ. Geol., 69: 992-1006.
- HITCHON, B. (1977): Geochemical links between oil fields and ore deposits in sedimentary rocks.- In: Garrard, P. (Ed.): Pro-

ceedings of the forum on oil and ore in sediments.- Dep. of Geol., Imp. College, London; 1-35.

HÖLTING, B., KULICK, J. & RAMBOW, D. (1974): Stratigraphische und hydrogeologische Ergebnisse von Brunnenbohrungen in Schichtfolgen des Unteren Buntsandsteins und Zechsteins im Nordteil des Kreises Waldeck, Hessen.- Notizbl. hess. L.-Amt f. Bodenforsch., 102: 229-269.

HOLLAND, H.D. (1979): Metals in black shales: a reassessment. Econ. Geol., 74: 1676-1680.

HÜCKEL, E. (1925): Theorie konzentrierter wässriger Lösungen starker Elektrolyte.- Phys. Zeitschr., 26: 93-147.

JACOBSON, R.L. & LANGMUIR, D. (1974): Dissociation constants of calcite and  $\text{CaHCO}_3^+$  from 0 to 50°C.- Geochim. Cosmochim. Acta, 38: 301-318.

JACOBSON, R.L. & USDOWSKI, H.E. (1976): Partitioning of strontium between calcite, dolomite and liquids.- Contrib. Mineral. Petrol., 59: 171-185.

JARVIS, G.T. & MCKENZIE, D.P. (1980): Sedimentary basin formation with finite extension rates.- Earth Planet. Sci Letters, 48: 42-52:

JENNE, E.A. (1979): Chemical modeling in aqueous systems.- Am. Chem. Soc.; Symp. Series, 93: Washington D.C.; 914 pp.

JOHNSON, A.M. (1972): Metal bearing brines from reef complexes (Abs.).- Geol. Soc. Am.; Abst. with programs, 4: 553 pp.

KAISER, R. & MÜHLBAUER, J.A. (1983): Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten.- B.I.-Hochschultaschenbücher, Bd. 774; 96 S.

- KATZ, A. (1973): The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25° - 90°C and one atmosphere.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 1563-1586.
- KATZ, A. & MATTHEWS, A. (1977): The dolomitization of  $\text{CaCO}_3$ : experimental study at 252-295°C. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 297-308.
- KAUFMANN, R. (1980): Die stratigraphische und fazielle Stellung der Liegenden Alaunschiefer im Dinantium Deutschlands.- Unveröff. Abschlußbericht, DFG - Forschungsvorhaben.
- KHARAKA, Y.K., LICO, M.S., WRIGHT, V.A. & CAROTHERS, W.W. (1980): Geochemistry of formation waters from Pleasant Bayou No. 2 well and adjacent areas in coastal Texas.- *Geopressure - Geothermal Energy Conference*, 4th, Austin, Texas, 1980, Proc., 168-193.
- KINGSTON, H.M., BARNES, I.L., BRADY, T.J., RAINS, T.C. & CHAMP, M.A. (1978): Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and seawater with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry.- *Anal. Chem.*- 50/14: 2064-2070.
- KINNIBURGH, D.G. & JACKSON, M.L. (1981): Cation adsorption by hydrous metal oxides and clays. In: Anderson, M.A. & Rubin, A.J. (Eds.): *Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces*; 91-160, Ann. Arbor. Science Pub.
- KINSMAN, D.J.J. (1969): Modes of formation, sedimentary association and diagenetic features of shallow water and supratidal evaporites.- *Am. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 53: 830-840.
- KIPPER, E. (1908): Die Zechsteinformation zwischen dem Diemel- und Itter-Tale am Ostrande des rheinisch-westfälischen Schiefergebirges unter besonderer Berücksichtigung der Kupfer-, Gips-, Eisen-, Mangan-, Zink-, Blei-, Cölestin- und Schwer-

- spatvorkommern.- Glückauf, 44: 1029-1036, 1065-1075, 1101, 1110, 1137-1149.
- KITANO, Y., KANAMORI, N., TOKUYAMA, A. & COMORI, T. (1973): Factors controlling the trace element contents of marine carbonate skeletons. In: Proceedings of symposium on hydrogeochemistry and biochemistry - I: Hydrogeochemistry; Tokyo, Washington, 484-499.
- KITANO, Y., OKUMURA, M. & IDOGAKI, M. (1979): Behaviour of dissolved silica in parent solution at the formation of calcium carbonate.- *Geochem. Jour.*, 13: 253-260.
- KLAU, W. & MOSTLER, H. (1983): Alpine middle and upper Triassic Pb-Zn deposits.- In: Kisvarsanyi, G. et al. (Ed.): International conference on Mississippi Valley-type lead-zinc deposits; proceedings volume., 113-128; University of Missouri-Rolla.
- KLOTZ, M. (1950): Chemical thermodynamics.- Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 331 pp.
- KNAUTH, H. (1988): Origin and mixing history of brines, Palo Duro Basin, Texas, U.S.A.- *Applied Geochemistry*, 3: 455-474.
- KNITZSCHKE, G. (1966): Zur Erzmineralisation, Petrographie, Hauptmetall- und Spurenelementfällung des Kupferschiefers im SE - Harzvorland.- *Freiberger Forschungsh.*, C 207.
- KOTTRUP, G. & REHDER, S. (1982): Multivariate analysis for exploration.- Program Description, BGR Hannover.
- KRAUSE, H.F. (1971): Geologie des Waldecker Landes.- In: Martin, B. & Wetekam, R. (Ed.): Waldeckische Landeskunde, 1-45, Korbach (Bing).
- KRAUSKOPF, K.B. (1957): Separation of manganese from iron in sedimentary processes.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12: 61-84.

- KREBS, W. (1981): The geology of the Meggen ore deposit. In: Wolf, K.H. (Ed.): Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits, 9: 509-549.
- KREBS, W., SCHAEFFER, R., SCHMIDT, E. & ZANDER, C.-L. (1982): Aszendent-hydrothermale Pb - Zn - Cu - Ba - F - Vererzung im postvariszischen Deckgebirge Westdeutschlands.- Unveröff. Ber. Inst. Geol. Pal. TU Braunschweig; 248 S.
- KREBS, W. & MACQUEEN, R. (1984): Sequence of diagenetic and mineralization events. Pine Point lead-zinc property, Northwest Territories, Canada.- Bull. Canad. Petrol. Geol., 32: 434-464.
- KREMENETSKY, A.A. & OVCHINNIKOV, L.N. (1986): The precambrian continental crust: its structure, composition and evolution as revealed by deep drilling in the U.S.S.R.- Precambr. Res., 33: 11-43.
- KRETZ, R. (1982): A model for the distribution of trace elements between calcite and dolomite.- Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 1979-1981.
- KUCHA, H. & CZAJKA, K. (1984): Sulphide-carbonate relationship in Upper Silesian Zn-Pb deposits (Mississippi Valley-type) of Poland, and their genesis.- Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. B: Appl. earth sci., 93: 12-22.
- KUCHA, H. (1987): Carbonate and silicate precursors of sulphide mineralization in the Navas Zn-Pb deposit, Ireland.- Mineralogy and Petrology, 37: 51-77.
- KUCHA, H. & PAWLIKOWSKI, M. (1986): Two-brine model of the genesis of stratabound Zechstein deposits (kupferschiefer-type), Poland.- Min. Dep., 21: 70-80.
- KUCHA, H. (1988): The significance of diagenesis in emplacement of stratabound Zn-Pb mineralization in carbonate sediments.

In: Friedrich, G.H. & Herzig, P.M. (Eds.): 109-120; Berlin, New York (Springer).

- KUCHA, H. (1989): Macrotectures, microtextures, and carbonate-sulphide relationships in stratiform, carbonate-hosted Zn-Pb orebodies of Silvermines, Ireland.- Mineral. Deposita, 24: 48-55.
- KULICK, J. (1960): Zur Stratigraphie und Paläogeographie der Kulm-Sedimente im Eder-Gebiet des nordöstlichen Rheinischen Schiefergebirges.- Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 3(1): 243-288
- KULICK, J. (1968): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen 1:25000, Blatt Nr. 4719 Korbach, 272 S.
- KULICK, J., LEIFELD, D., MEISL, S., PÖSCHL, W., STELLMACHER, R., STRECKER, G., THEUERJAH, A.K. & WOLF, M. (1984): Petrofazielle und chemische Erkundung des Kupferschiefers der Hessischen Senke und des Harz-Westrandes.- Geol. Jb., Reihe D, Heft 68.
- KULLERUD, G. (1965): Sulphide-carbonate reactions. Annual report of the director of the geophysical laboratory, 1964-1965.- Carnegie Inst. Wash. Year Book 64: 188-192.
- KULLERUD, G. (1967): Sulfide studies. In: Abelson, P.H. (Ed.): Researches in geochemistry; Vol. 2, 286-321, New York (Wiley).
- KYLE, J.R. (1981): Geology of the Pine Point lead-zinc district. In: Wolf, K.H. (ed.): Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits.- Elsevier, Amsterdam, 9: 643-741.
- LAHANN, R.W. & SIEBERT, R.M. (1982): A kinetic model for distribution coefficients and application to Mg-calcite.- Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 2229-2238.

- LAND, L.S. (1980): The isotopic and trace element geochemistry of dolomite: The state of art.- S.E.P.M. Spec. Publ., 28: 87-110
- LANGMUIR, D. (1978): Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits.- Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 547-569.
- LEACH, D.L., NELSON, R.C. & WILLIAMS, D. (1975): Fluid inclusion studies in the northern Arkansas zinc district.- Econ. Geol., 70: 1084-1091.
- LEWIS, G.N. & RANDALL, M. (1961): Thermodynamics.- New York (McGraw Hill).
- LIN, F.C. & CLEMENCY, C.V. (1981): The kinetics of dissolution of muscovites at 25°C and 1 atm CO<sub>2</sub> partial pressure.- Geochim. Cosmochim. Acta, 45: 571-576.
- LORENS, R.B. (1981): Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate.- Geochim Cosmochim. Acta, 45: 553-561.
- LOTTERMOSER, B.G. (1989): A fluid inclusion study of the Tourmaline Hill Granite, Umberatana, South Australia: implications for hydrothermal activity and wallrock metasomatism.- Mineralogy and Petrology, 36: 135-148.
- MACQUEEN, R.W. (1976): Sediments, zinc and lead, Rocky Mountain Belt, Canadian Cordillera.- Geoscience Canada, 3: 71-81.
- MACQUEEN, R.W. (1979): Base metal deposits in sedimentary rocks; some approaches.- Geoscience Canada, 6: 3-9.
- MACQUEEN, R.W. & POWELL, T.G. (1983): Organic geochemistry of the Pine Point lead-zinc ore field and region, Northwest Territories, Canada.- Econ. Geol., 78: 1-25.

- MANN, A.W. & DEUTSCHER, R.L. (1980): Solution geochemistry of lead and zinc in water containing carbonate, sulphate and chloride ions.- Chem. Geol., 29: 293-311.
- MARSHALL, W.L. & SLUSHER, R. (1966): Thermodynamics of calcium sulfate dihydrate in aqueous sodium chloride solutions, 0-100°C.- Jour. Phys. Chem., 70: 4015-4025.
- MATTIGOD, S.V. & SPOSITO, G. (1977): Estimated association constants for some complexes of trace metals with inorganic ligands.- Soil Sci. Soc. Am., 41: 1092-1097.
- McEACHERN, S.B. & HANNON, P. (1974): The Gays River discovery: a Mississippi Valley-type lead-zinc deposit in Nova Scotia.- The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, 69: 61-66.
- McLEOD, J.L. (1975): Diagenesis and sulphide mineralization at Gays River, Nova Scotia.- B.Sc. Thesis, Dalhousie Univ., 138 pp.
- McBRIDE, M.B. (1979): Chemisorption and precipitation of  $Mn^{2+}$  at  $CaCO_3$  surfaces.- Soil Sci. Soc. Amer. J., 43: 693-698.
- McCLIMANS, R.K. (1977): Sphalerite stratigraphy, stable isotope studies and fluid inclusion studies of the Upper Mississippi Valley lead-zinc district.- Unpubl. Ph.D. Thesis, University Park, The Pennsylvania State University, 175 pp.
- McCLIMANS, R.K., BARNES, H.L. & OHMOTO, H. (1980): Sphalerite stratigraphy of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district, Southwest Wisconsin.- Econ. Geol., 75: 351-361.
- McNUTT, R.H., FRAPE, S.K. & FRITZ, P. (1984): Strontium isotopic composition of some brines from the Precambrian Shield of Canada.- Isotope Geoscience, 46: 205-216.



- MELENT'YEV, B.N., IVANENKO, V.V. & PAMFILOVA, L.A. (1969): Solubility of some ore - forming sulfides under hydrothermal conditions.- *Geochim. Internat.*, 6: 416-460.
- MEL'NIK, Y.P. (1972): Thermodynamic constants for the analysis of conditions of formation of iron ores.- *Naukova Dumka*, Kiev, 196 pp.
- MICHAUD, J.-G. (1980): Gisements de Plomb-Zinc du sud de Massif Central Francais et caracteristiques geologiques de leur environnement.- *Bull. Cent. Rech. Explor.- Prod. Elf-Aquitaine.*, 3: 335-380.
- MILLERO, F.J. (1979): Effects of pressure and temperature on activity coefficients.- In: Pytkowicz, R.M. (Ed.): *Activity coefficients in electrolyte solutions*, 2: 63-151, Boca Raton; Fla., (CRC Press, Inc.).
- MILLERO, F.J. & BYRNE, R.H. (1984): Use of Pitzer's equations to determine the media effect in the formation of lead chloro-complexes.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 1145-1150.
- MÖLLER, P., RAJAGOPALAN, G. & GERMANN, K. (1976): A geochemical model for dolomitization based on material balance: Part II.- *Geol. Jb.*, B 20: 57-76.
- MOSTAGHEL, M.A. (1978): Genesis and distribution of Mississippi Valley-type ore assemblages in Middle Silurian strata, Niagara Peninsula, Ontario.- M. Sc. thesis, Brock Univ., 164 pp.
- NAUMOV, G.B., RYZHENKO, B.N. & KHODAKOVSKY, I.L. (1974): Handbook of thermodynamic Data.- *Natl. Tech. Inf. Service*, Pb-226, 722/7GA, U.S. Dept. Commerce, 328 pp.
- NORDSTROM, D.K. (1977): Hydrogeochemical and microbiological factors affecting the heavy metal chemistry of an acid mine system.- Stanford University, Ph.D. Thesis, 210 pp.

- NORDSTROM, D.K., VALENTINE, S.D., BALL, J.W., PLUMMER, L. & JONES, B.F. (1984): Partial compilation and revision of basic data in the WATEQ programs.- U.S. Dept. of the Interior, Geol. Surv., Water Resources Investigation Report, 84-4186: 40 pp.
- NORDSTROM, D.K. & MUNOZ, J.L. (1986): Geochemical thermodynamics.- Blackwell, Palo Alto, 477 pp.
- NUNN, R.M. & RICHES, J.R. (1978): Heavy metal mobilization from lead mine tailings, Northampton, W.A.- Proc. Conf. on Rehabilitation of mined lands in Western Australia. W.A. Inst. Technol., p. 113-116.
- NURMI, P.A., KUKKONEN, I.T. & LAHERMO, P.W. (1988): Geochemistry and origin of saline groundwaters in the Fennoscandian Shield.- Applied Geochemistry, 3: 185-204.
- OGATA, A. & BANKS, R.B. (1961): A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media.- USGS Prof. Paper 411-A.
- OHLE, E.L. (1980): Some considerations in determining the origin of ore deposits of the Mississippi Valley-type: Part II.- Econ. Geol., 75: 161-172.
- OHMOTO, H. & RYE, R.O. (1979): Isotopes of sulphur and carbon. In: Barnes, H.L. (ed.): Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 2nd ed., 509-567; New York (Wiley).
- OLSON, R.A. (1977): Geology and genesis of lead-zinc deposits within a Late Proterozoic carbonate, North Baffin Island, N.W.T.- Ph. D. thesis, University of British Columbia; 285 pp.
- ORGEVAL, J.J. (1976): Les remplissages karstiques minéralisés: exemples de la mine des Malines.- Mém. Hors S. Soc. Géol. Fr., 7: 77-85.

- OSMAN, A. & PIESTRZYNSKI, A. (1989): Mechanism of sulphide mineralization through successive metasomatic replacement stages of zoned host dolomite in Cracow-Silesian Zn-Pb deposits (Mississippi Valley-type), Pomorzany Mine, Poland.- Mineral. Deposita, 24: 56-61.
- PAHL, A. & PAHL, M. (1989): Geostat Vers. 1.01, Programme zur Bearbeitung geochemischer Meßdaten.- Inst Geol. Paläont., Techn. Univ. Braunschweig, 21 S. (unveröff.).
- PARKER, V.B., WAGMAN, D.D. & EVANS, W.H. (1971): Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables of alkaline earth elements (Elements 92 through 97 in the standard order of arrangement).- NBS Tech. Note, 270-6: 106 pp.
- PARKHURST, D.L., THORSTENSON, D.C. & PLUMMER, L.N. (1980): PHREEQE - a computer program for geochemical calculations.- U.S. Geol. Survey, Water-Resources Investigations 80-96: 216 pp.
- PITZER, K.S. (1977): Electrolyte theory improvements since Debye and Hückel.- Accounts of Chem. Research, 10: 371-377.
- PITZER, K.S. (1979): Theory: Ion interaction approach.- In: Pytkowicz, R.M. (Ed.): Activity coefficients in electrolyte solutions.- 157-208, Boca Raton; Fla., (CRC Press).
- PITZER, K.S. & SIMONSON, J.M. (1986): Thermodynamics of multi-component, miscible, ionic systems: theory and equations.- J. Phys. Chem., 90: 3005-3009.
- PITZER, K.S. (1989): A thermodynamic model for aqueous solution of liquid-like density.- In: Carmichael, J.S.E. & Eugster, H.P. (Ed.): Thermodynamic modeling of geological materials: minerals, fluids and melts. Min. Soc. Am., Reviews in Mineralogy, 17: 97-142.
- PLUMMER, L.N., JONES, B.F. & TRUESDELL, A.H. (1976): A FORTRAN IV version of WATEQ, a computer program for calculating

chemical equilibrium of natural waters.- U.S. Geol. Survey.  
Water - Resources Investigations, 76-13: 61 pp.

- PLUMMER, L.N. & BUSENBERG, E. (1982): The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub> solutions between 0 and 90°C and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub> - CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1011-1040.
- POTTER, R.W. & NORDSTROM, D.K. (1978): The weathering of sulphide ores in Shasta County, California, U.S.A. - *Proc. 2nd Int. Symp. on Water-Rock Interaction*, Sect. I, I42-I46.
- POWELL, T.G. & MACQUEEN, R.W. (1984): Precipitation of sulphide ores and organic matter: Sulphate reactions at Pine Point, Canada.- *Science*, 224: 63-66.
- RADKE, B.M. & MATHIS, R.L. (1980): Saddle dolomite.- *Jour. Sed. Petr.*, 50: 1149-1168.
- RAHDERS, E. (1986): Geochemische Untersuchungen und Flüssigkeits-einschlußmessungen an Baryt - Vorkommen des Spessarts und deren unmittelbaren Nebengesteinen.- *Diplomarbeit TU Braunschweig*, unveröff., 123 S.
- RAVENHURST, C.E., REYNOLDS, P.H. & ZENTILLI, M. (1987): Isotopic constraints on the genesis of Zn-Pb mineralization at Gays River, Nova Scotia, Canada.- *Econ.Geol.*, 82: 1294-1308.
- RHODES, D., LANTOS, E.A., LANTOS, J.A., WEBB, R.J. & OWENS, D.C. (1984): Pine Point orebodies and their relationship to the stratigraphy, structure, dolomitization and karstification of the Middle Devonian Barrier Complex.- *Econ. Geol.*, 79: 991-1055.
- RICKARD, D.T. & NRIAGU, J.O. (1978): Aqueous environmental chemistry of lead.- In: Nriagu, J.O. (Ed.): *The biogeochemistry of lead in the environment*.- 219-284, New York, (Elsevier - North Holland Biomedical Press).

- RICHTER-BERNBURG, G. (1951): Zwei Beiträge zur Fazies, Tektonik und Kupfererzführung des Zechsteins. I. Waldeck, II. Nord-sudeten.- Geol. Jb., 65: 145-212.
- RICHTER-BERNBURG, G. (1955): Stratigraphische Gliederung des deutschen Zechsteins.- Zt. dt. geol. Ges., 105: 843-854.
- RICHTER, D.K. & FÜRCHTBAUER, H. (1978): Ferroan calcite replacement indicates former magnesian calcite skeletons.- Sedimentology, 25: 843-860.
- ROBERTS, W.H. & CARDELL, R.J. (1980): Problems of petroleum migration.- Am. Ass. Petr. Geol., Studies in Geology, 10: 273 p.
- ROBIE, R.A., HEMINGWAY, B.S. & FISHER, J.R. (1978): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures.- U.S. Geol. Surv. Bull., 1452: 456 pp.
- ROBIE, R.A. & WALDBAUM, D.R. (1968): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K (25.0°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures.- U.S. Geol. Surv. Bull., 1259: 256 pp.
- ROBINSON, R.A. & STOKES, R.H. (1965): Electrolyte solutions; 2nd ed., 571 pp., London (Butterworth).
- ROEDDER, E. (1967): Environment of deposition of stratiform (Mississippi Valley type) ore deposits, from studies of fluid inclusions.- Econ. Geol. Mon., 3: 349-362.
- ROEDDER, E. (1972): The composition of fluid inclusions.- In: Fleischer, M. (Ed.): Data of geochemistry; sixth edition. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 440JJ: 164 pp.
- ROEDDER, E. (1977): Fluid inclusions as tools in mineral exploration.- Econ. Geol., 72: 503-525.

- ROEDDER, E. (1979): Fluid inclusions as samples of ore fluids.- In: Barnes, H.L. (Ed.): Geochemistry of hydrothermal ore deposits.- 684-737, New York (Rinehart and Winston).
- ROSE, A.W. (1976): The effect of cuprous chloride complexes in the origin of red-bed copper and related deposits.- Econ. Geol., 71: 1036-1048.
- ROSSINI, F.D., WAGMAN, D.D., EVANS, W.H., LEVINE, S. & JAFFE, J. (1952): Selected values of chemical thermodynamic properties.- Nat'l. Bureau Standards Circ. 500, U.S. Dept. Commerce. Washington, D.C.
- RUAYA, J.R. & SEWARD, T.M. (1986): The stability of chloro-zinc(II) complexes of hydrothermal solutions up to 350° C. Geochim. Cosmochim Acta, 50, 651 - 661.
- RYE, R.O. (1974): A composition of sphalerite - galena sulfur isotope temperature with filling temperatures of fluid inclusions.- Econ. Geol., 69: 26-32.
- SASS-GUSTKIEWICZ, M. (1974): Collapse breccias in the ore-bearing dolomite of the Olkusz Mine (Cracow-Silesian Ore-District), Poland.- Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego. Annales de la Societe Geologique de Pologne, 44: 219-221.
- SASS-GUSTKIEWICZ, M. (1975): Zinc and lead mineralization in collapse breccias of the Olkusz Mine (Cracow - Silesian Region), Poland.- Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego. Annales de la Societe Geologique de Pologne, 45: 303-326.
- SASS-GUSTKIEWICZ, M. (1975): Stratified sulfide ores in karst cavities of the Olkusz Mine (Cracow - Silesian Region), Poland.- Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego. Annales de la Societe Geologique de Pologne, 45: 63-68.

- SANGAMESHWAR, S.R. & BARNES, H.L. (1983): Supergene processes in zinc - lead - silver sulfide ores in carbonates.- Econ. Geol., 78: 1379-1397.
- SAUER, E. (1964): Das Perm am Schiefergebirgsrand zwischen Gilserberg und Lollar.- Dissertation Univers. Marburg; 115 S.
- SCHINDLER, P., REINERT, M. & GAMSJÄGER, H. (1968): Zur Thermodynamik der Metallcarbonate: Löslichkeitskonstanten und freie Bildungsenthalpien von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (Azurit) bei 25°C.- Helv. Chim. Acta, 51: 1845-1856.
- SCHMIDT, E. (1989): Geochemie und Genese postvariszischer Eisen- und Buntmetallvererzungen in Zechstein-Karbonaten des Niedersächsischen Tektogens.- Braunschweiger Geologisch-Paläontologische Dissertationen, 129 S., (in Druck).
- SCHNEIDER, H.J. (1969): The influence of connate water on ore mobilization of lead-zinc deposits in carbonate sediments. In: Zuffardi, P. (ed.): Remobilization of ores and minerals.- Mulas, Cagliari, 314-322.
- SCHOONEN, M.A.A. & BARNES, H.L. (1988): An approximation of the second dissociation constant for  $\text{H}_2\text{S}$ .- Geochim. Cosmochim. Acta, 52: 649-654.
- SCHRIEL, W. (1954): Alter und Vererzung des Westheimer Abbruches am Ostrand des Rheinischen Schiefergebirges.- Roemeriana, 1: 241-272.
- SCHROLL, E. (1949): Über die Anreicherung von Mo und V in der Hutzone der Blei - Zink - Lagerstätte Bleiberg-Kreuth in Kärnten.- Verh. GBA, 138 S., Wien.
- SCHROLL, E. (1983): Geochemical characterization of the Bleiberg type and other carbonate hosted lead-zinc mineralizations.- In: Schneider, H.-J. (Ed.): Mineral deposits of the Alps and of the alpine epoch in Europe. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (Springer).

- SCHROLL, E. (1984): Mineralisation der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth (Kärnten).- Aufschluß., 35: 339-350.
- SCHROLL, E. (1984): Geochemical indicator parameters of lead-zinc ore deposits in carbonate rocks.- In: Wauschkuhn, A. et al. (Ed.): Syngeneses and epigenesis in the formation of mineral deposits.- Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (Springer).
- SEWARD, T. M. (1984): The formation of lead(II)chloride complexes to 300°C: A spectrophotometric study.- Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 121-134.
- SHARP, J.J. (1978): Energy and momentum transport model of the Ouachita Basin and its possible impact on the formation of economic mineral deposits.- Econ. Geol., 73: 1057-1068.
- SILLEN, L.G. & LILJEQVIST, B. (1944): On the complex formation between  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  and  $\text{J}^-$  ions.- Svenska Kemie Tidskr., 56: 85-95.
- SIPOS, L., VALENTA, P., NURNBERG, H.W. & BRANICA, M. (1977): Voltammetric determination of the stability constants of the predominant labile lead complexes in sea water.- In: Branica, M. & Konrad, Z. (Ed.): Lead in the marine environment, 61-76.
- SKALL, H. (1975): The paleoenvironment of the Pine Point lead-zinc district.- Econ. Geol., 73: 22-45.
- SMITH, R.M. & MARTELL, A.E. (1989): Critical stability constants. Vol. 4: Inorganic complexes; 257 pp., New York (Plenum Press).
- SMITH, W.R. & MISSEN, R.W. (1982): Chemical reaction equilibrium analysis: Theory and algorithms. 364 pp., New York (Wiley - Interscience).



- SPITZER, J.J. (1978): Ionic radius and distance of closest approach in the Debye-Hückel theory of electrolytes.- Jour. Solution Chem., 7: 669-673.
- STAESCHE, K. (1930): Über Zechstein und Unteren Buntsandstein am Nordostrande des Rheinischen Schiefergebirges.- Jb. preuß. geol. L.-A., 51: 290-301.
- STILLE, H. (1902): Über Schürfungen im Gebiete des Frankenberger Perm und dessen Vertretung weiter nördlich.- Zt. dt. geol. Ges., 54: 174-182.
- STILLE, H. (1904): Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte von Preußen und benachbarten deutschen Ländern 1:25000, Blatt Kleinenberg, 27 S.
- STRIBRNY, B., URBAN, H. & WEBER, H. (1988): The lower carboniferous black shale formation, a possible source for noble and base metal deposits in the NE Rhenish Massif, Federal Republic of Germany.- Mineralogy and Petrology, 39: 129-143.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1981): Aquatic chemistry. 780 pp., 2nd ed., New York (Wiley - Interscience).
- STURGEON, R.E., BERMAN, S.S., DESAULNIERS, A. & RUSSELL, D.S. (1980): Preconcentration of trace metals from sea-water for determination by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry.- Talanta, 27: 85-94.
- SVERJENSKI, A.D. (1981): The origin of Mississippi Valley-type deposits in the Viburnum trend, Southeast Missouri.- Econ. Geol., 76: 1848-1872.
- SVERJENSKI, A.D. (1984): Oil field brines as ore-forming solutions.- Econ. Geol., 79: 23-37.
- THEYE, A. (1985): Petrographische, geochemische, mikrothermometrische und Isotopenuntersuchungen an Baryten und ihren karbonatischen Nebengesteinen im Hügell - Silberberg - Gebiet

und an der Ibbenbürener Karbonscholle westlich von Osnabrück.- Unveröff. Diplomarbeit, Inst. Geol. Paläont., TU Braunschweig, 96 S.

- TOURTELOT, H.A. (1963): Mineralogy and petrographic characteristics of selected samples. In: Zangerl, R. & Richardson, E.S. (Eds.): Paleoecological history of two Pennsylvanian black shales.- *Fieldiana Geol. Mem.*- 4: 100-104.
- TOURTELOT, E.B. (1970): Selected annotated bibliography of minor element content of marine black shales and related sedimentary rocks.- *Geol. Surv. Bull.*, 1293: 1930-1965.
- TRUDINGER, P.A., CHAMBERS, L.A. & SMITH, J.W. (1985): Low temperature sulphate reduction: biological versus abiological.- *Can. J. Earth Sci.*, 22: 1910-1918.
- TRUESDALL, A.H. & JONES, B.F. (1974): WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters.- *Jour. Research, U.S. Geol. Survey*, 2: 233-248.
- TSUSUE, A. & HOLLAND, H.D. (1966): The coprecipitation of cations with  $\text{CaCO}_3$ -III. The coprecipitation of  $\text{Zn}^{2+}$  with calcite between 50 and 250°C.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30: 439-453.
- TYLE, W.S., PRICE, N.J., THOMPSON, A.B., FEDOROV, V.A. CHERNIKOVA, O.E. & MIRONOV, V.E. (1970): Influence of ionic strength and temperature on the formation of chloro-complexes of zinc.- *Russian Jour. Inorg. Chemistry*, 15: 1082-1084.
- TYLE, W.S., PRICE, N.J. & THOMPSON, A.B. (1978): Fluids in the earth's crust.- *Developments in geochemistry*, 1: Amsterdam (Elsevier).
- VEIZER, J., DEMOVIC, R. & TURAN, J. (1971): Possible use of strontium in sedimentary carbonate rocks as a paleoenvironmental indicator.- *Sed. Geol.*, 5: 5-22.

- VEIZER, J. & TURAN, J. (1974): Strontium as a tool in facies analysis.- Jour. Sed. Petrol., 44: 93-115.
- VEIZER, J. (1983): Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates.- In: Reeder, R.J. (Ed.): Carbonates; Mineralogy and chemistry.- Reviews in Mineralogy, 11: 265-299.
- VEIZER, J. (1984): Chemical diagenesis of carbonates; theory and application of trace element technique.- In: Stable isotopes in sedimentary geology. S.E.P.M. short course No. 10; Dallas 1983.
- VERRAES, G. (1983): Etude monographique du district minier des Malines et des ses environs (Province sous-cévenole, France). State Thesis, Univers. Montpellier, 591 p.
- VINE, J.D. & TOURTELOT, E.B. (1970): Geochemistry of black shale deposits - a summary report.- Econ. Geol., 65: 253-272.
- WAGMAN, D.D., EVANS, W.H., PARKER, V.B., HALOW, J., BAILEY, S.M. & SCHUMM, R.H. (1968): Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the first four elements in the standard order of arrangement.- NBS Technical Note, 270-3: 264 pp.
- WAGMAN, D.D., EVANS, W.H., PARKER, V.B., HALOW, J., BAILEY, S.M. & SCHUMM, R.H. (1969): Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for elements 35 through 53 in the standard order of arrangement.- NBS Technical Note, 270-4: 141 pp.
- WAGMAN, D.D., EVANS, W.H., PARKER, V.B., HALOW, J., BAILEY, S.M. & CHURNEY, K.L. & NUTTALL, R.L. (1982): The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units.- Jour. of Phys. and Chem. Reference Data, 11: Supplement No.2; 392 pp.

- WALCHER, E. (1986): Geologisch-lagerstättenkundliche Untersuchungen am Zeitäquivalent (Lagerhorizont) der Lagerstätte Ram-melsberg.- Dissertation Technische Universität Clausthal, 84 S.
- WEARE, J.H. (1989): Models of mineral solubility in concentrated brines with applications to field observations.- In: Carmichael, J.S.E. & Eugster, H.P. (Ed.): Thermodynamic modeling of geological materials: minerals, fluids and melts.- Min. Soc. Am.; Reviews in Mineralogy, 17: 97-142.
- WEDEPOHL, K.H. (1960): Spurenanalytische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantik.- Geochim. Cosmochim. Acta, 18: 200-231.
- WEDEPOHL, K.H. (1974): Handbook of geochemistry.- Vol. II/4; Berlin, New York (Springer).
- WERNER, W. (1986): Ein Beitrag zur Geologie und Paläogeographie des oberen Mitteldevons und unteren Oberdevons des Ostsauerländer Hauptsattels (Bl. 4618 Adorf).- Geol. Jb. Hessen, 114: 151-179, Wiesbaden.
- WHITE, A.F. (1978): Sodium coprecipitation in calcite and dolomite.- Chem. Geol., 26: 65-72.
- WHITE, D.E. (1958): Liquid inclusions in sulfides from Tri-State (Missouri-Kansas-Oklahoma) is probably connate in origin (abs).- Geol. Soc. Am. Bull., 69: 1660-1661.
- WHITE, D.E. (1967): Outline of thermal and mineral waters as related to origin of Mississippi Valley ore deposits.- Econ. Geol., 3: 379-382.
- WHITE, D.E. (1981): Active geothermal systems and hydrothermal ore deposits.- Econ. Geol., 75th Anniv. Vol.: 392-423.
- WILHELM, E. & LAVILLE-TIMSIT, L. (1980): Compte rendue de fin recherche, A.C. DGRST "Optimisation des méthodes de pros-

pection géochimiques régionales" n° 77.7.1526, BRGM: 80 SNG 167 GMX.

- WILHELM, E., LAVILLE-TIMSIT, L., LELEU, M., CACHAU-HERREILLAT, F. & CAPDECOMME, H. (1978): Behavior of base metals around ore deposits: application to geochemical prospecting in temperate climates.- *Geoch. Expl., Proc. 7th Inter. Geoch. Expl. Symp.*, Golden, Colorado, 185-199.
- WINLAND, H.D. (1969): Stability of calcium carbonate polymorphs in warm, shallow seawater.- *Jour. Sed. Petr.*, 39: 1579-1587.
- WOLTER, R. & SCHNEIDER, H.J. (1983): Saline relics of formation water in the Wettersteinkalk and their genetical connection with the Pb-Zn mineralization. In: Schneider, H.J. (ed.): *Mineral deposits of the Alps and the Alpine epoch in Europe*. 223-230; Berlin, New York (Springer).
- WOLTER, R. & SCHNEIDER, H.J. (1988): Genetical significance of saline relics in carbonate host rocks of alpine Pb-Zn deposits. In: Friedrich, G.H. & Herzig, P.M. (eds.): *Base Metal Sulphide Deposits*. 121-131; Berlin, New York (Springer).
- WOODS, T.L. & GARRELS, R.W. (1987): *Thermodynamic values at low temperature for natural inorganic materials: an uncritical summary*.- 242 pp.; New York, Oxford (Oxford University Press).
- ZACHARA, J.M., KITTRICK, J.A. & HARSH, J.B. (1988): The mechanism of zinc adsorption on calcite.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 2281-2291.
- ZACHARA, J.M., KITTRICK, J.A. & HARSH, J.B. (1989): Solubility and surface spectroscopy of zinc precipitates on calcite.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 9-19.
- ZACHMANN, D. (1984): *Anwendung und Entwicklung von Suchmethoden auf verdeckte Blei-Zink-Fluorit-Baryt-Lagerstätten: Geologische Grundlagen, Festgesteinsgeochemie, instrumentelle*

Analytik (ICP). In: Rahmenprogramm Rohstoffforschung Mineralische Rohstoffe, Statusbericht 1984; BMFT: 181-206.

ZACHMANN, D. (1986): Anwendung und Entwicklung von Suchmethoden auf verdeckte Blei-Zink-Fluorit-Baryt-Lagerstätten im post-variszischen Deckgebirge der Bundesrepublik Deutschland.- Abschlußbericht des BMFT - Förderungsvorhabens 03 R 238; Inst. Geol. Pal. TU Braunschweig; 3 Bände.

ZIMMERMAN, R.K. & KESLER, E.S. (1981): Fluid inclusion evidence for solution mixing, Sweetwater District (Mississippi Valley-type), Tennessee.- Econ. Geol., 76: 134-142.

ZIRINO, A. & YAMAMOTO, S. (1972): A pH dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in sea water.- Limnol. Oceanogr., 17: 661-671.

## D A T E N A N H A N G

statistisch bearbeitetes Datenmaterial;  
Basisdaten zu den Einzelproben und genaue  
Koordinatenangaben zur Lage der Proben-  
punkte in ZACHMANN (1986)

- 1: Werte nicht analysiert, unter der  
Nachweisgrenze oder nicht zuzuord-  
nen

As-Analytik halbquantitativ

Tab. 6 (1 v. 6): Statistische Grunddaten von Kalkgebieten

Abkürzungen: MW - Mittelwert, S (s) - Standardabweichung, N (n) - Anzahl der Extremwerte; HSE - hochsignifikante Extremwerte entfernt; OE - ohne Extremwerte; EG - Extremgebiete; OEG - ohne Berücksichtigung der Extremgebiete ( i.d.R. vererzte Gebiete); - 1 : "missing values"

REC.NO.	SPL.NO.	GEBIET	LAGE	PR.ANZ.	IR%	FE	MN	LOGFE	LOGMN	K	NA	SR	MG	BA	ZN	PB
1	1	E1	HEDDING-	8	0.72	714.00	1203.00	2.85	3.08	56.00	74.00	168.00	1697.00	49.00	43.00	24.00
2	1	/	HAUSEN	/	0.72	522.00	1050.00	2.72	3.02	46.00	74.00	168.00	1697.00	37.00	41.00	28.00
3	1	/	N	N	0.00	2.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	2.00	2.00
4	2	E2	HEDDING-	12	0.86	558.00	964.00	2.75	2.98	64.00	103.00	244.00	1513.00	32.00	26.00	21.00
5	2	/	HAUSEN	/	0.80	515.00	964.00	2.71	2.98	64.00	95.00	244.00	1443.00	24.00	26.00	16.00
6	2	/	E	N	4.00	2.00	0.00	-1.00	-1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	2.00	0.00	4.00
7	3	E3	HEDDING-	19	0.74	506.00	955.00	2.70	2.98	73.00	83.00	162.00	1507.00	35.00	64.00	30.00
8	3	/	HAUSEN	/	0.71	485.00	916.00	2.69	2.96	73.00	80.00	147.00	1507.00	26.00	53.00	19.00
9	3	/	SE	N	1.00	3.00	1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	7.00	0.00	3.00	2.00	5.00
10	4	E4W	VAS-	26	0.67	651.00	1244.00	2.81	3.09	53.00	84.00	141.00	1740.00	42.00	54.00	29.00
11	4	/	BECK	/	0.60	529.00	1186.00	2.72	3.07	36.00	76.00	140.00	1628.00	31.00	49.00	25.00
12	4	/	N	N	2.00	4.00	1.00	-1.00	-1.00	4.00	3.00	2.00	2.00	4.00	1.00	2.00
13	5	E4E	CAN-	13	1.16	1798.00	1942.00	3.25	3.29	48.00	64.00	55.00	22175.00	163.00	235.00	25.00
14	5	/	STEIN	/	1.16	1546.00	1289.00	3.19	3.11	42.00	64.00	19.00	22175.00	163.00	204.00	25.00
15	5	/	SE	N	0.00	1.00	3.00	-1.00	-1.00	1.00	0.00	3.00	0.00	0.00	1.00	0.00
16	6	E5W	VAS-	14	0.85	668.00	1332.00	2.82	3.12	69.00	99.00	172.00	1845.00	61.00	88.00	19.00
17	6	/	BECK	/	0.70	559.00	1400.00	2.75	3.15	69.00	80.00	171.00	1799.00	61.00	88.00	19.00
18	6	/	SE	N	2.00	2.00	1.00	-1.00	-1.00	0.00	2.00	2.00	1.00	0.00	0.00	0.00
19	7	E5N	VAS-	16	0.98	1058.00	2265.00	3.02	3.36	35.00	99.00	159.00	11945.00	39.00	57.00	36.00
20	7	/	BECK	/	0.83	831.00	1720.00	2.92	3.23	18.00	99.00	159.00	1657.00	34.00	46.00	32.00
21	7	/	E	N	2.00	3.00	3.00	-1.00	-1.00	4.00	0.00	0.00	8.00	1.00	2.00	1.00
22	8	E5E	CAN-	19	0.56	708.00	1581.00	2.85	1.20	31.00	80.00	139.00	8964.00	28.00	52.00	46.00
23	8	/	STEIN	/	0.37	708.00	1581.00	2.85	1.20	31.00	80.00	133.00	8964.00	16.00	57.00	42.00
24	8	/	SSE	N	6.00	0.00	0.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	1.00	0.00	3.00	4.00	1.00
25	9	E6	CAN-	9	0.94	1050.00	1381.00	3.02	3.14	46.00	89.00	112.00	1347.00	30.00	110.00	55.00
26	9	/	STEIN	/	0.77	783.00	1090.00	2.89	3.04	46.00	89.00	123.00	1279.00	30.00	83.00	33.00
27	9	/	S	N	1.00	2.00	3.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	1.00	1.00	0.00	1.00	1.00
28	10	GEN	GEN-	17	0.71	422.00	953.00	2.63	2.98	15.00	103.00	185.00	953.00	31.00	32.00	19.00
29	10	/	BECK	/	0.62	320.00	783.00	2.51	2.89	15.00	95.00	185.00	953.00	31.00	23.00	19.00
30	10	/	W	N	3.00	3.00	2.00	-1.00	-1.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00



Tab. 6 (Fortsetzung; 2 v. 6):

Statistische Grunddaten von Kalkgebieten

REC.NO.	GEBIET	CD	LOGZN	LOGPB	LOGCD	CU	NI	CO	AS	V	X1	X2	Y1	Y2
1	E1	1.40	1.63	1.38	0.15	3.3	4.5	2.1	16.0	3.5	3492050.0	3492500.0	5697940.0	5698430.0
2	/	1.20	1.61	1.45	0.08	1.8	4.0	2.1	16.0	3.3	3492050.0	3492500.0	5697940.0	5697430.0
3	/	2.00	-1.00	-1.00	-1.00	3.0	2.0	0.0	0.0	2.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
4	E2	1.50	1.41	1.32	0.18	7.0	4.1	1.6	13.0	3.4	3493150.0	3494400.0	5696320.0	5697400.0
5	/	1.40	1.41	1.20	0.15	4.7	4.1	1.6	13.0	3.2	3493150.0	3494400.0	5696320.0	5697400.0
6	/	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	2.0	0.0	0.0	2.0	4.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
7	E3	2.20	1.81	1.48	0.34	5.6	4.6	2.2	12.0	3.6	3492650.0	3493400.0	5695780.0	5696320.0
8	/	2.20	1.72	1.28	0.34	4.1	4.6	2.0	12.7	3.6	3492650.0	3493400.0	5695780.0	5696320.0
9	/	0.00	-1.00	-1.00	-1.00	3.0	5.0	2.0	1.0	2.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
10	E4W	1.70	1.73	1.46	0.23	5.4	3.3	2.1	10.0	3.3	3492650.0	3493700.0	5694700.0	5695780.0
11	/	1.60	1.69	1.39	0.20	2.8	2.8	1.7	9.8	2.9	3492650.0	3493700.0	5694700.0	5695780.0
12	/	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	9.0	6.0	3.0	2.0	5.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
13	E4E	2.40	2.37	1.40	0.38	106.0	8.9	4.1	19.2	5.4	3494900.0	3495200.0	5694900.0	5695200.0
14	/	2.50	2.31	1.40	0.40	69.0	9.1	4.8	20.4	5.8	3494900.0	3495200.0	5694900.0	5695200.0
15	/	3.00	-1.00	-1.00	-1.00	2.0	2.0	4.0	1.0	2.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
16	E5W	1.90	1.94	1.28	0.28	9.4	5.4	2.6	14.0	4.2	3492870.0	3493400.0	5694100.0	5694300.0
17	/	1.70	1.94	1.28	0.23	6.8	5.4	1.9	15.0	4.2	3492870.0	3493400.0	5694100.0	5694300.0
18	/	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	2.0	0.0	2.0	2.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
19	E5M	1.60	1.76	1.56	0.20	34.0	9.8	3.8	21.0	5.0	3494400.0	3494400.0	5694560.0	5694560.0
20	/	1.50	1.66	1.51	0.18	14.0	10.6	4.1	21.0	4.7	3494400.0	3494400.0	5694560.0	5694560.0
21	/	3.00	-1.00	-1.00	-1.00	5.0	1.0	1.0	0.0	3.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
22	E5E	2.90	1.72	1.66	0.46	38.0	5.4	3.7	16.0	4.8	3495100.0	3495100.0	5694460.0	5694460.0
23	/	2.90	1.76	1.62	0.46	17.0	5.4	3.7	16.0	4.6	3495100.0	3495100.0	5694460.0	5694460.0
24	/	0.00	-1.00	-1.00	-1.00	8.0	0.0	0.0	0.0	2.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
25	E6	1.70	2.04	1.74	0.23	16.0	2.3	1.8	14.0	3.1	3494700.0	3494700.0	5693820.0	5693820.0
26	/	1.70	1.92	1.52	0.23	3.0	1.9	1.1	11.0	2.3	3494700.0	3494700.0	5693820.0	5693820.0
27	/	0.00	-1.00	-1.00	-1.00	3.0	1.0	2.0	4.0	2.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
28	GEM	1.40	1.51	1.28	0.15	7.0	2.5	1.4	9.5	3.0	3490450.0	3492100.0	5690250.0	5691300.0
29	/	1.10	1.36	1.28	0.04	4.7	2.3	1.3	9.8	2.8	3490450.0	3492100.0	5690250.0	5691300.0
30	/	3.00	-1.00	-1.00	-1.00	3.0	3.0	2.0	4.0	4.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0

Tab. 6 (Fortsetzung; 3 v. 6):

## Statistische Grunddaten von Kalkgebieten

REC.NO.	SPL.NO.	GEBIET	LAGE	PR.ANZ.	IR%	FE	MN	LOGFE	LOGMN	K	NA	SR	HG	BA	ZN	PB
31	11	ZOLL	ZOLL-	15	0.69	591.00	870.00	2.77	2.94	41.00	68.00	206.00	1112.00	43.00	49.00	39.00
32	11	/	HAUS	/	0.56	459.00	625.00	2.66	2.80	31.00	51.00	207.00	1036.00	33.00	32.00	31.00
33	11	/	/	N	2.00	4.00	3.00	-1.00	-1.00	2.00	3.00	2.00	1.00	2.00	3.00	3.00
34	12	WSE	ZOLL-	24	0.36	400.00	644.00	2.60	2.81	47.00	68.00	149.00	1202.00	33.00	75.00	47.00
35	12	/	HAUS	/	0.36	348.00	534.00	2.54	2.73	47.00	53.00	132.00	1253.00	9.00	60.00	43.00
36	12	/	N	N	0.00	5.00	4.00	-1.00	-1.00	0.00	3.00	2.00	5.00	9.00	3.00	4.00
37	13	WSM	GIER-	26	0.65	583.00	833.00	2.77	2.92	56.00	58.00	151.00	1258.00	61.00	33.00	35.00
38	13	/	HAGEN	/	0.65	458.00	671.00	2.66	2.83	58.00	50.00	148.00	1258.00	61.00	33.00	24.00
39	13	/	S	N	0.00	8.00	5.00	-1.00	-1.00	5.00	2.00	1.00	0.00	0.00	0.00	7.00
40	14	WSW	GIER-	12	1.37	778.00	1226.00	2.89	3.09	88.00	74.00	109.00	1058.00	45.00	18.00	23.00
41	14	/	HAGEN	/	1.37	943.00	1440.00	2.97	3.16	88.00	74.00	107.00	1153.00	45.00	18.00	23.00
42	14	/	SE	N	0.00	4.00	3.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	1.00	3.00	0.00	0.00	0.00
43	15	W4	GIER-	40	0.42	392.00	752.00	2.59	2.88	17.00	56.00	166.00	1247.00	40.00	107.00	49.00
44	15	/	HAGEN	/	0.38	350.00	651.00	2.54	2.81	10.00	45.00	159.00	1123.00	38.00	103.00	35.00
45	15	/	E	N	2.00	5.00	8.00	-1.00	-1.00	3.00	5.00	3.00	8.00	1.00	1.00	8.00
46	16	W3	GIER-	21	0.65	525.00	306.00	2.72	2.49	13.00	25.00	43.00	343.00	42.00	24.00	47.00
47	16	/	HAGEN	/	0.42	480.00	235.00	2.68	2.37	10.00	25.00	15.00	279.00	8.00	13.00	47.00
48	16	/	NE	N	4.00	6.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	0.00	7.00	1.00	8.00	3.00	0.00
49	17	W2	-1	22	0.65	676.00	1196.00	2.83	3.08	26.00	137.00	159.00	1573.00	46.00	67.00	35.00
50	17	/	-1	/	0.65	544.00	1085.00	2.74	3.04	19.00	151.00	159.00	1573.00	46.00	43.00	35.00
51	17	/	-1	N	0.00	4.00	7.00	-1.00	-1.00	2.00	2.00	0.00	0.00	0.00	13.00	0.00
52	18	W1	-1	7	0.76	732.00	1487.00	-1.00	-1.00	38.00	52.00	218.00	1802.00	57.00	18.00	44.00
53	18	/	-1	/	0.59	732.00	1487.00	-1.00	-1.00	38.00	30.00	218.00	1802.00	50.00	18.00	33.00
54	18	/	-1	N	2.00	0.00	0.00	-1.00	-1.00	0.00	1.00	0.00	0.00	2.00	0.00	1.00
55	19	S-N	SILBER-	13	0.70	1848.00	1866.00	3.27	3.27	12.00	80.00	99.00	11918.00	46.00	3450.00	499.00
56	19	/	KUHLE	/	0.61	1848.00	1644.00	3.27	3.22	12.00	80.00	99.00	8838.00	28.00	1891.00	281.00
57	19	/	/	N	1.00	0.00	3.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	2.00	4.00	3.00	3.00
58	20	S-M	SILBER-	10	0.18	598.00	845.00	2.78	2.93	10.00	132.00	145.00	1530.00	4.00	341.00	691.00
59	20	/	KUHLE	/	0.18	468.00	761.00	2.67	2.88	10.00	132.00	130.00	1458.00	3.00	311.00	691.00
60	20	/	/	N	2.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	2.00	1.00	2.00	1.00	0.00

Tab. 6 (Fortsetzung; 4 v. 6):

Statistische Grunddaten von Kalkgebieten

REC.NO.	GEBIET	CD	LOG2N	LOGPB	LOGCD	CU	NI	CO	AS	V	X1	X2	Y1	Y2
31	ZOLL	2.60	1.69	1.59	0.41	8.4	4.5	2.3	15.0	3.8	3489320.0	3490880.0	5690890.0	5692050.0
32	/	2.10	1.51	1.49	0.32	8.4	3.8	1.6	15.0	3.8	3489320.0	3490880.0	5690890.0	5692050.0
33	/	3.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.0	3.0	6.0	0.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
34	WSE	2.10	1.88	1.67	0.32	3.4	4.0	1.9	13.0	3.3	3489300.0	3489900.0	5692500.0	5695600.0
35	/	1.70	1.78	1.63	0.23	2.3	3.5	1.4	9.0	3.3	3489300.0	3489900.0	5692500.0	5695600.0
36	/	4.00	-1.00	-1.00	-1.00	10.0	3.0	5.0	4.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
37	WSM	2.10	1.52	1.54	0.32	8.1	4.2	1.8	12.5	3.7	3487950.0	3489300.0	5692500.0	5695600.0
38	/	1.20	1.52	1.38	0.08	2.8	4.3	1.7	11.8	3.9	3487950.0	3489300.0	5692500.0	5695600.0
39	/	9.00	-1.00	-1.00	-1.00	3.0	3.0	9.0	6.0	3.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
40	WSM	2.20	1.65	1.26	0.34	4.3	4.0	1.3	11.0	4.9	3487000.0	3487950.0	5692500.0	5695600.0
41	/	2.30	1.65	1.26	0.36	3.2	3.8	1.3	11.0	4.9	3487000.0	3487950.0	5692500.0	5695600.0
42	/	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	3.0	3.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
43	W4	1.80	2.03	1.69	0.26	5.7	3.7	1.9	9.8	2.6	3489300.0	3491400.0	5695600.0	5697400.0
44	/	1.40	2.01	1.54	0.15	2.8	2.4	1.4	10.0	2.6	3489300.0	3491400.0	5695600.0	5697400.0
45	/	6.00	-1.00	-1.00	-1.00	14.0	15.0	6.0	1.0	2.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
46	W3	1.10	1.38	1.67	0.04	4.8	2.9	2.5	-1.0	-1.0	3485700.0	3489550.0	5696900.0	5699400.0
47	/	0.70	1.11	1.67	-0.15	1.1	2.9	2.5	-1.0	-1.0	3485700.0	3489550.0	5696900.0	5699400.0
48	/	4.00	-1.00	-1.00	-1.00	5.0	0.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
49	W2	1.10	1.83	1.54	0.04	8.2	4.5	3.4	15.0	3.9	3490650.0	3491400.0	5698400.0	5699500.0
50	/	0.70	1.63	1.54	-0.15	3.1	3.6	3.4	15.0	3.7	3490650.0	3491400.0	5698400.0	5699500.0
51	/	8.00	-1.00	-1.00	-1.00	9.0	4.0	0.0	0.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
52	W1	2.10	1.26	1.64	0.32	2.8	1.6	1.9	5.3	3.0	3491000.0	3491400.0	5700200.0	5701000.0
53	/	2.20	1.26	1.52	0.34	2.8	1.6	0.9	2.8	2.6	3491000.0	3491400.0	5700200.0	5701000.0
54	/	2.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.0	0.0	1.0	1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
55	S-N	19.00	3.54	2.70	1.28	10.0	10.0	9.2	26.0	4.9	3491688.0	3491688.0	5692540.0	5692540.0
56	/	8.00	3.28	2.45	0.90	10.0	10.0	8.3	24.0	4.8	3491688.0	3491688.0	5692540.0	5692540.0
57	/	4.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.0	0.0	1.0	1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
58	S-N	22.00	2.53	2.84	1.34	3.7	8.2	4.3	21.0	3.8	3491720.0	3491720.0	5692500.0	5692500.0
59	/	21.00	2.49	2.84	1.32	3.7	8.7	4.3	21.0	3.7	3491730.0	3491720.0	5692500.0	5692500.0
60	/	3.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0

Tab. 6 (Fortsetzung; 5 v. 6):

## Statistische Grunddaten von Kalkgebieten

REC.NO.	SPL.NO.	GEBIET	LAGE	PR.ANZ.	IRZ	FE	MN	LOGFE	LOGMN	K	NA	SR	MG	BA	ZN	PB
61	21	S-796	SILBER-	9	0.23	764.00	432.00	2.88	2.64	-1.00	98.00	138.00	1280.00	5.40	15070.00	1318.00
62	21	/	KUHLE	/	0.14	764.00	432.00	2.88	2.64	-1.00	96.00	138.00	1280.00	4.10	590.00	1319.00
63	21	/	/	N	2.00	0.00	0.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	0.00	0.00	2.00	4.00	0.00
64	22	S-798	SILBER-	7	0.31	836.00	680.00	2.92	2.83	34.00	102.00	145.00	1282.00	6.00	10430.00	1612.00
65	22	/	KUHLE	/	0.31	921.00	680.00	2.96	2.83	34.00	111.00	150.00	1282.00	6.00	3585.00	1612.00
66	22	/	/	N	0.00	1.00	0.00	-1.00	-1.00	0.00	1.00	1.00	0.00	0.00	2.00	0.00
67	23	S-B1	SILBER-	12	2.13	20200.00	2186.00	4.31	3.34	20.00	70.00	60.00	2750.00	992.00	6190.00	182.00
68	23	/	KUHLE	/	2.13	12974.00	2186.00	4.11	3.34	20.00	70.00	31.00	2750.00	853.00	6190.00	182.00
69	23	/	/	N	0.00	2.00	0.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	3.00	0.00	1.00	0.00	0.00
70	24	S-B3	SILBER-	8	2.60	18403.00	1476.00	4.26	3.17	19.00	97.00	90.00	1682.00	-1.00	-1.00	819.00
71	24	/	KUHLE	/	0.20	337.00	857.00	2.53	2.93	19.00	113.00	90.00	1243.00	-1.00	-1.00	569.00
72	24	/	/	N	3.00	4.00	2.00	-1.00	-1.00	0.00	1.00	0.00	2.00	-1.00	-1.00	2.00
73	25	S-B4	SILBER-	30	0.37	749.00	1505.00	2.87	3.18	27.00	71.00	132.00	1879.00	71.00	447.00	60.00
74	25	/	KUHLE	/	0.28	706.00	1364.00	2.85	3.13	27.00	58.00	132.00	1480.00	71.00	368.00	57.00
75	25	/	/	N	7.00	2.00	8.00	-1.00	-1.00	0.00	4.00	0.00	15.00	0.00	4.00	1.00
76	26	S-MJ	SILBER-	59	1.14	5143.00	1396.00	3.71	3.14	25.00	98.00	116.00	6393.00	238.00	7154.00	768.00
77	26	/	KUHLE	/	0.14	674.00	925.00	2.83	2.97	16.00	94.00	127.00	1321.00	5.00	412.00	428.00
78	26	/	/	N	33.00	26.00	13.00			5.00	25.00	12.00	34.00	21.00	33.00	14.00
79	-1	MJ	HSE	409	0.58	2045.00	1050.00			32.00	72.00	121.00	3066.00	74.00	1481.00	219.00
80	-1	S	HSE	/	0.81	4786.00	627.00			24.40	37.00	66.00	4787.00	180.00	3601.00	412.00
81	-1	MJ	HSE	/	0.67	558.00	967.00			27.00	81.00	121.00	1160.00	31.00	32.00	29.00
82	-1	S	HSE	/	0.26	298.00	559.00			20.00	16.00	66.00	627.00	22.00	26.00	18.00
83	-1	N	EG	/	7.00	5.00	2.00			3.00	7.00	0.00	6.00	3.00	11.00	7.00
84	-1	MJ	OE	409	0.41	993.00	918.00			29.00	69.00	118.00	2408.00	57.00	478.00	189.00
85	-1	S	OE	/	0.69	2298.00	560.00			24.00	39.00	69.00	4258.00	154.00	1296.00	389.00
86	-1	MJ	OE	/	0.50	497.00	875.00			21.00	66.00	117.00	1392.00	20.00	27.00	24.00
87	-1	S	OE	/	0.22	272.00	514.00			16.00	36.00	69.00	241.00	17.00	21.00	14.00
88	-1	N	EG	/	7.00	3.00	1.00			5.00	1.00	0.00	9.00	5.00	11.00	8.00

Tab. 6 (Fortsetzung; 6 v. 6):

## Statistische Grunddaten von Kalkgebieten

REC.NO.	GEBIET	CD	LOGZN	LOGPB	LOGCD	CU	NI	CO	AS	V	X1	X2	Y1	Y2
61	S-796	52.00	4.18	3.12	1.72	15.0	9.2	5.9	-1.0	-1.0	3491796.0	3491796.0	5692480.0	5692480.0
62	/	52.00	2.77	3.12	1.72	15.0	9.2	7.0	-1.0	-1.0	3491796.0	3491796.0	5692480.0	5692480.0
63	/	0.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.0	0.0	2.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
64	S-798	56.00	4.03	3.21	1.75	12.0	7.1	5.7	40.0	3.9	3491798.0	3491798.0	5692480.0	5692480.0
65	/	56.00	3.55	3.21	1.75	8.3	7.1	5.7	40.0	3.9	3491798.0	3491798.0	5692480.0	5692480.0
66	/	0.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
67	S-B1	22.00	3.79	2.26	1.34	19.0	22.0	15.0	24.0	3.9	3491870.0	3491870.0	5692440.0	5692440.0
68	/	16.00	3.79	2.26	1.20	12.0	22.0	12.0	24.0	3.6	3491870.0	3491870.0	5692440.0	5692440.0
69	/	3.00	-1.00	-1.00	-1.00	2.0	0.0	0.0	0.0	2.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
70	S-B3	27.00	-1.00	2.91	1.43	27.0	15.0	12.0	19.0	3.9	3491840.0	3491840.0	5692550.0	5692550.0
71	/	27.00	-1.00	2.76	1.43	6.0	9.0	7.4	19.0	3.8	3491840.0	3491840.0	5692550.0	5692550.0
72	/	0.00	-1.00	-1.00	-1.00	3.0	2.0	1.0	0.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
73	S-B4	6.20	2.65	1.78	0.79	6.3	5.7	4.7	9.9	2.7	3491880.0	3491880.0	5692340.0	5692340.0
74	/	4.40	2.57	1.76	0.64	4.0	4.7	4.9	10.0	2.8	3491880.0	3491880.0	5692340.0	5692340.0
75	/	7.00	-1.00	-1.00	-1.00	7.0	8.0	3.0	3.0	3.0				
76	S-MW	31.00	3.85	2.89	1.49	13.0	11.8	8.5	62.0	4.4				
77	/	15.00	2.61	2.63	1.18	3.8	9.1	5.8	23.0	4.0				
78	/	18.00				29.0	22.0	12.0	7.0	14.0				
79	MW HSE	8.80				13.0	5.5	3.5	14.0	2.9				
80	S HSE	15.00				20.0	4.9	3.7	13.0	2.1				
81	MW HSE	1.80				5.1	4.3	1.9	11.4	2.9				
82	S HSE	0.40				3.7	3.2	1.7	8.0	2.1				
83	N EG	13.00				8.0	3.0	6.0	2.0	0.0				
84	MW OE	7.50				7.1	5.1	3.0	12.5	2.8				
85	S OE	14.00				13.0	4.7	3.0	9.6	2.1				
86	MW OE	1.20				2.7	4.5	2.1	12.0	2.8				
87	S OE	1.20				2.2	3.4	2.0	8.2	2.1				
88	N EG	8.00				8.0	1.0	4.0	1.0	0.0				

Tab. 7 (1 v. 2):

Mittelwerte aller Kalkgebiete; sämtliche Extremwerte vor der Berechnung eliminiert (Abkürzungen vgl. Tab. 6 - Tabellenanhang)

SPL.NO.	GEBIET	LAGE	PR.ANZ.	IRZ	FE	MI	LOGFE	LOGMI	K	NA
1	E1	HEDD.N	8	0.72	522.00	1050.00	2.72	3.02	46.00	74.00
2	E2	HEDD.E	12	0.80	515.00	964.00	2.71	2.98	64.00	95.00
3	E3	HEDD.SE	19	0.71	485.00	916.00	2.69	2.96	73.00	80.00
4	E4W	VASB.	26	0.60	529.00	1186.00	2.72	3.07	36.00	76.00
5	E4E	CANST.SE	13	1.16	1546.00	1289.00	3.19	3.11	42.00	64.00
6	E5W	VASB.SE	14	0.70	559.00	1400.00	2.75	3.15	69.00	80.00
7	E5M	VASB.E	16	0.83	831.00	1720.00	2.92	3.23	18.00	99.00
8	E5E	CAN.SSE	19	0.37	708.00	1581.00	2.85	1.20	31.00	80.00
9	E6	CANST.S	9	0.77	783.00	1090.00	2.89	3.04	46.00	89.00
10	GEM	GEMB.W	17	0.62	320.00	783.00	2.51	2.89	15.00	95.00
11	ZOLL	ZOLLH.	15	0.56	459.00	625.00	2.66	2.80	31.00	51.00
12	W5E	ZOLLH.N	24	0.36	348.00	534.00	2.54	2.73	47.00	53.00
13	W5M	GIERSH.S	26	0.65	458.00	671.00	2.66	2.83	58.00	50.00
14	W5W	GIER.SE	12	1.37	943.00	1440.00	2.97	3.16	88.00	74.00
15	W4	GIER.E	40	0.38	350.00	651.00	2.54	2.81	10.00	45.00
16	W3	GIER.NE	21	0.42	480.00	235.00	2.68	2.37	10.00	25.00
17	W2	-1	22	0.65	544.00	1085.00	2.74	3.04	19.00	151.00
18	W1	-1	7	0.59	732.00	1487.00	-1.00	-1.00	38.00	30.00
19	S-N	SILBERK.	13	0.61	1848.00	1644.00	3.27	3.22	12.00	80.00
20	S-M	SILBERK.	10	0.18	468.00	761.00	2.67	2.88	10.00	132.00
21	S-796	SILBERK.	9	0.14	764.00	432.00	2.88	2.64	-1.00	96.00
22	S-798	SILBERK.	7	0.31	921.00	680.00	2.96	2.83	34.00	111.00
23	S-B1	SILBERK.	12	2.13	12974.00	2186.00	4.11	3.34	20.00	70.00
24	S-B3	SILBERK.	8	0.20	337.00	857.00	2.53	2.93	19.00	113.00
25	S-B4	SILBERK.	30	0.28	706.00	1364.00	2.85	3.13	27.00	58.00
26	S-MW	SILBERK.	59	0.14	674.00	925.00	2.83	2.97	16.00	94.00
MW	OE	.	409	0.41	993.00	918.00	-1.00	-1.00	29.00	69.00
S	OE	.	/	0.69	2298.00	560.00	-1.00	-1.00	24.00	39.00
MW	OE	DEG	/	0.50	497.00	875.00	-1.00	-1.00	21.00	66.00
S	OE	DEG	/	0.22	272.00	514.00	-1.00	-1.00	16.00	36.00
N	EG	(OE)	/	7.00	3.00	1.00	-1.00	-1.00	5.00	1.00

GEBIET	BA	ZN	PB	CD	LOGZN	LOGPB	LOGCD	CU	NI
E1	37.00	41.00	28.00	1.20	1.61	1.45	0.08	1.80	4.00
E2	24.00	26.00	16.00	1.40	1.41	1.20	0.15	4.70	4.10
E3	26.00	53.00	19.00	2.20	1.72	1.28	0.34	4.10	4.60
E4W	31.00	49.00	25.00	1.60	1.69	1.39	0.20	2.80	2.80
E4E	163.00	204.00	25.00	2.50	2.31	1.40	0.40	69.00	9.10
E5W	61.00	88.00	19.00	1.70	1.94	1.28	0.23	6.80	5.40
E5M	34.00	46.00	32.00	1.50	1.66	1.51	0.18	14.00	10.60
E5E	16.00	57.00	42.00	2.90	1.76	1.62	0.46	17.00	5.40
E6	30.00	83.00	33.00	1.70	1.92	1.52	0.23	3.00	1.90
GEM	31.00	23.00	19.00	1.10	1.36	1.28	0.04	4.70	2.30
ZOLL	33.00	32.00	31.00	2.10	1.51	1.49	0.32	8.40	3.80
W5E	9.00	60.00	43.00	1.70	1.78	1.63	0.23	2.30	3.50
W5M	61.00	33.00	24.00	1.20	1.52	1.38	0.08	2.80	4.30
W5W	45.00	18.00	23.00	2.30	1.65	1.26	0.36	3.20	3.80
W4	38.00	103.00	35.00	1.40	2.01	1.54	0.15	2.80	2.40
W3	8.00	13.00	47.00	0.70	1.11	1.67	-0.15	1.10	2.90
W2	46.00	43.00	35.00	0.70	1.63	1.54	-0.15	3.10	3.60
W1	50.00	18.00	33.00	2.20	1.26	1.52	0.34	2.80	1.60
S-N	28.00	1891.00	281.00	8.00	3.28	2.45	0.90	10.00	10.00
S-M	3.00	311.00	691.00	21.00	2.49	2.84	1.32	3.70	8.70
S-796	4.10	590.00	1319.00	52.00	2.77	3.12	1.72	15.00	9.20
S-798	6.00	3585.00	1612.00	56.00	3.55	3.21	1.75	8.30	7.10
S-B1	853.00	6190.00	182.00	16.00	3.79	2.26	1.20	12.00	22.00
S-B3	-1.00	-1.00	569.00	27.00	-1.00	2.76	1.43	6.00	9.00
S-B4	71.00	368.00	57.00	4.40	2.57	1.76	0.64	4.00	4.70
S-MW	5.00	412.00	428.00	15.00	2.61	2.63	1.18	3.80	9.10
OE	57.00	478.00	189.00	7.50	-1.00	-1.00	-1.00	7.10	5.10
OE	154.00	1296.00	389.00	14.00	-1.00	-1.00	-1.00	13.00	4.70
OE	20.00	27.00	24.00	1.20	-1.00	-1.00	-1.00	2.70	4.50
OE	17.00	21.00	14.00	1.20	-1.00	-1.00	-1.00	2.20	3.40
EG	5.00	11.00	8.00	8.00	-1.00	-1.00	-1.00	8.00	1.00

Tab. 7 (Fortsetzung; 2 v. 2):

Mittelwerte aller Kalkgebiete; sämtliche Extremwerte vor der  
Berechnung eliminiert (Abkürzungen vgl. Tab. 6 - Tabellenanhang)

SPL.NO.	GEBIET	LAGE	CO	AS	V	SR	MG	X1	X2	Y1	Y2
1	E1	HEDD.N	2.10	16.00	3.30	168.00	1697.00	3492050.00	3492500.00	5697940.00	5697430.00
2	E2	HEDD.E	1.60	13.00	3.20	244.00	1443.00	3493150.00	3494400.00	5696320.00	5697400.00
3	E3	HEDD.SE	2.00	12.70	3.60	147.00	1507.00	3492650.00	3493400.00	5695780.00	5696320.00
4	E4W	VASB.	1.70	9.80	2.90	140.00	1628.00	3492650.00	3493700.00	5694700.00	5695780.00
5	E4E	CANST.SE	4.80	20.40	5.80	19.00	22175.00	3494900.00	3495200.00	5694900.00	5695200.00
6	ESW	VASB.SE	1.90	15.00	4.20	171.00	1799.00	3492870.00	3493400.00	5694100.00	5694300.00
7	ESM	VASB.E	4.10	21.00	4.70	159.00	1657.00	3494400.00	3494400.00	5694560.00	5694560.00
8	ESE	CAN.SSE	3.70	16.00	4.60	133.00	8964.00	3495100.00	3495100.00	5694460.00	5694460.00
9	E6	CANST.S	1.10	11.00	2.30	123.00	1279.00	3494700.00	3494700.00	5693820.00	5693820.00
10	GEM	GEMB.W	1.30	9.80	2.80	185.00	953.00	3490450.00	3492100.00	5690250.00	5691300.00
11	ZOLL	ZOLLH.	1.60	15.00	3.80	207.00	1036.00	3489320.00	3490880.00	5690890.00	5692050.00
12	WSE	ZOLLH.N	1.40	9.00	3.30	132.00	1253.00	3489300.00	3489900.00	5692500.00	5695600.00
13	WSM	GIERSH.S	1.70	11.80	3.90	148.00	1258.00	3487950.00	3489300.00	5692500.00	5695600.00
14	WSW	GIER.SE	1.30	11.00	4.90	107.00	1153.00	3487000.00	3487950.00	5692500.00	5695600.00
15	W4	GIER.E	1.40	10.00	2.60	159.00	1123.00	3489300.00	3491400.00	5695600.00	5697400.00
16	W3	GIER.NE	2.50	-1.00	-1.00	15.00	279.00	3485700.00	3489550.00	5696900.00	5699400.00
17	W2	-1	3.40	15.00	3.70	159.00	1573.00	3490650.00	3491400.00	5698400.00	5699500.00
18	W1	-1	0.90	2.80	2.60	218.00	1802.00	3491000.00	3491400.00	5700200.00	5701000.00
19	S-N	SILBERK.	8.30	24.00	4.80	99.00	8838.00	3491688.00	3491688.00	5692540.00	5692540.00
20	S-M	SILBERK.	4.30	21.00	3.70	130.00	1458.00	3491730.00	3491720.00	5692500.00	5692500.00
21	S-796	SILBERK.	7.00	-1.00	-1.00	138.00	1280.00	3491796.00	3491796.00	5692480.00	5692480.00
22	S-798	SILBERK.	5.70	40.00	3.90	150.00	1282.00	3491798.00	3491798.00	5692480.00	5692480.00
23	S-B1	SILBERK.	12.00	24.00	3.60	31.00	2750.00	3491870.00	3491870.00	5692440.00	5692440.00
24	S-B3	SILBERK.	7.40	19.00	3.80	90.00	1243.00	3491840.00	3491840.00	5692550.00	5692550.00
25	S-B4	SILBERK.	4.90	10.00	2.80	132.00	1480.00	3491880.00	3491880.00	5692340.00	5692340.00
26	S-MM	SILBERK.	5.80	23.00	4.00	127.00	1321.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00
MW	OE	.	3.00	12.50	2.80	118.00	2408.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00
S	OE	.	3.00	9.60	2.10	69.00	4258.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00
MW	OE	DEG	2.10	12.00	2.80	117.00	1392.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00
S	OE	DEG	2.00	8.20	2.10	69.00	241.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00
N	EG	(OE)	4.00	1.00	0.00	0.00	9.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00

Tab. 8 (1 v. 2):

Mittelwerte aller Kalkgebiete, standardisiert; sämtliche Extremwerte vor der Berechnung eliminiert (ST - standardisiert, weitere Abkürzungen vgl. Tab. 6 - Tabellenanhang)

REC.NO.	SPL.NO.	GEBIET	LAGE	PR.ANZ.	IRZST	FEST	MINST	KST	NAST	SRST	MGST	BAST	ZNST	PBST
1	1	E1	HEDD.N	8	1.00	0.09	0.34	1.56	0.22	0.74	1.27	1.00	0.67	0.29
2	2	E2	HEDD.E	12	1.36	0.07	0.17	2.69	0.81	1.84	0.21	0.24	-0.05	-0.57
3	3	E3	HEDD.SE	19	0.95	-0.04	0.08	3.25	0.39	0.43	0.48	0.35	1.24	-0.36
4	4	E4W	VASB.	26	0.45	0.12	0.61	0.94	0.28	0.33	0.98	0.65	1.05	0.07
5	5	E4E	CANST.SE	13	3.00	3.86	0.81	1.31	-0.06	-1.42	86.24	8.41	8.43	0.07
6	6	ESW	VASB.SE	14	0.91	0.23	1.02	3.00	0.39	0.78	1.69	2.41	2.90	-0.36
7	7	ESM	VASB.E	16	1.50	1.23	1.64	-0.19	0.92	0.61	1.10	0.82	0.90	0.57
8	8	ESE	CAN.SSE	19	-0.59	0.78	1.37	0.63	0.39	0.23	31.42	-0.24	1.43	1.29
9	9	E6	CANST.S	9	1.23	1.05	0.42	1.56	0.64	0.09	-0.47	0.59	2.67	0.64
10	10	GEM	GEMB.W	17	0.55	-0.65	-0.18	-0.38	0.81	0.99	-1.82	0.65	-0.19	-0.36
11	11	ZOLL	ZOLLH.	15	0.27	-0.14	-0.49	0.63	-0.42	1.30	-1.48	0.76	0.24	0.50
12	12	WSE	ZOLLH.N	24	-0.64	-0.55	-0.66	1.63	-0.36	0.22	-0.58	-0.65	1.57	1.36
13	13	WSM	GIERSH.S	26	0.68	-0.14	-0.40	2.31	-0.44	0.45	-0.56	2.41	0.29	0.00
14	14	WSW	GIER.SE	12	3.95	1.64	1.10	4.19	0.22	-0.14	-0.99	1.47	-0.43	-0.07
15	15	W4	GIER.E	40	-0.55	-0.54	-0.44	-0.69	-0.58	0.61	-1.12	1.06	3.62	0.79
16	16	W3	GIER.NE	21	-0.36	-0.06	-1.25	-0.69	-1.14	-1.48	-4.62	-0.71	-0.67	1.64
17	17	W2	-1	22	0.68	0.17	0.41	-0.13	2.36	0.61	0.75	1.53	0.76	0.79
18	18	W1	-1	7	0.41	0.86	1.19	1.06	-1.00	1.46	1.70	1.76	-0.43	0.64
19	19	S-N	SILBERK.	13	0.50	4.97	1.50	-0.56	0.39	-0.26	30.90	0.47	88.76	18.36
20	20	S-M	SILBERRK	10	-1.45	-0.11	-0.22	-0.69	1.83	0.19	0.27	-1.00	13.52	47.64
21	21	S-796	SILBERK.	9	-1.64	0.98	-0.86	-1.00	0.83	0.30	-0.46	-0.94	26.81	92.50
22	22	S-798	SILBERK.	7	-0.86	1.56	-0.38	0.81	1.25	0.48	-0.46	-0.82	169.43	113.43
23	23	S-B1	SILBERK.	12	7.41	45.87	2.55	-0.06	0.11	-1.25	5.63	49.00	293.48	11.29
24	24	S-B3	SILBERK.	8	-1.36	-0.59	-0.04	-0.13	1.31	-0.39	-0.62	-1.00	-1.00	38.93
25	25	S-B4	SILBERK.	30	-1.00	0.77	0.95	0.38	-0.22	0.22	0.37	3.00	16.24	2.36
26	26	S-MJ	SILBERK.	59	-1.64	0.65	0.10	-0.31	0.78	0.14	-0.29	-0.88	18.33	28.86
27	MJ	OE	OEG	409	0.50	497.00	875.00	21.00	66.00	117.00	1392.00	20.00	27.00	24.00
28	S	OE	OEG	/	0.22	272.00	514.00	16.00	26.00	69.00	241.00	17.00	21.00	14.00



Tab. 8 (Fortsetzung; 2 v. 2):

Mittelwerte aller Kalkgebiete, standardisiert; sämtliche Extremwerte vor der Berechnung eliminiert (ST - standardisiert, weitere Abkürzungen vgl. Tab. 6 - Tabellenanhang)

GEBIET	CDST	CUST	NIST	COST	ASST	VST	X1	X2	Y1	Y2
E1	0.00	-0.41	-0.15	0.00	0.49	0.24	3492050.00	3492500.00	5697940.00	5697430.00
E2	0.17	0.91	-0.12	-0.25	0.12	0.19	3493150.00	3494400.00	5696320.00	5697400.00
E3	0.83	0.64	0.03	-0.05	0.09	0.38	3492650.00	3493400.00	5695780.00	5696320.00
E4W	0.33	0.05	-0.50	-0.20	-0.27	0.05	3492650.00	3493700.00	5694700.00	5695780.00
E4E	1.08	30.14	1.35	1.35	1.02	1.43	3494900.00	3495200.00	5694900.00	5695200.00
E5W	0.42	1.86	0.26	-0.10	0.37	0.67	3492870.00	3493400.00	5694100.00	5694300.00
E5M	0.25	5.14	1.79	1.00	1.10	0.90	3494400.00	3494400.00	5694560.00	5694560.00
E5E	1.42	6.50	0.26	0.80	0.49	0.86	3495100.00	3495100.00	5694460.00	5694460.00
E6	0.42	0.14	-0.76	-0.50	-0.12	-0.24	3494700.00	3494700.00	5693820.00	5693820.00
GEM	-0.08	0.91	-0.65	-0.40	-0.27	0.00	3490450.00	3492100.00	5690250.00	5691300.00
ZOLL	0.75	2.59	-0.21	-0.25	0.37	0.48	3489320.00	3490880.00	5690890.00	5692050.00
W5E	0.42	-0.18	-0.29	-0.35	-0.37	0.24	3489300.00	3489900.00	5692500.00	5695600.00
W5M	0.00	0.05	-0.06	-0.20	-0.02	0.52	3487950.00	3489300.00	5692500.00	5695600.00
W5W	0.92	0.23	-0.21	-0.40	-0.12	1.00	3487000.00	3487950.00	5692500.00	5695600.00
W4	0.17	0.05	-0.62	-0.35	-0.24	-0.10	3489300.00	3491400.00	5695600.00	5697400.00
W3	-0.42	-0.73	-0.47	0.20	-1.00	-1.00	3485700.00	3489550.00	5696900.00	5699400.00
W2	-0.42	0.18	-0.26	0.65	0.37	0.43	3490650.00	3491400.00	5698400.00	5699500.00
W1	0.83	0.05	-0.85	-0.60	-1.12	-0.10	3491000.00	3491400.00	5700200.00	5701000.00
S-N	5.67	3.32	1.62	3.10	1.46	0.95	3491688.00	3491688.00	5692540.00	5692540.00
S-M	16.50	0.45	1.24	1.10	1.10	0.43	3491730.00	3491720.00	5692500.00	5692500.00
S-796	42.33	5.59	1.38	2.45	-1.00	-1.00	3491796.00	3491796.00	5692480.00	5692480.00
S-798	45.67	2.55	0.76	1.80	3.41	0.52	3491798.00	3491798.00	5692480.00	5692480.00
S-B1	12.33	4.23	5.15	4.95	1.46	0.38	3491870.00	3491870.00	5692440.00	5692440.00
S-B3	21.50	1.50	1.32	2.65	0.85	0.48	3491840.00	3491840.00	5692550.00	5692550.00
S-B4	2.67	0.59	0.06	1.40	-0.24	0.00	3491880.00	3491880.00	5692340.00	5692340.00
S-MW	11.50	0.50	1.35	1.85	1.34	0.57				
OE	1.20	2.70	4.50	2.10	12.00	2.80				
OE	1.20	2.20	3.40	2.00	8.20	2.10				

Tab. 9 (1 v. 6):

Statistische Grunddaten von Dolomitgebieten

(Abkürzungen vgl. Tab. 6 - Tabellenanhang)

SPL.NO.	GEBIET	LAGE	PR.ANZ.	IR%	FE	MN	K	NA	SR	CA%	BA	LOGZN	LOGPB	LOGCD
1	N1	WEST-	50	0.76	2622.00	4047.00	61.00	197.00	48.00	2.23	25.00	2.08	1.41	0.28
1	/	HEIM	/	0.73	2599.00	3955.00	55.00	147.00	43.00	2.19	16.00	1.88	1.34	0.32
1	/	S	N	3.00	11.00	14.00	3.00	19.00	6.00	6.00	19.00	19.00	8.00	5.00
2	N2	MARS-	16	1.51	2287.00	2659.00	36.00	211.00	82.00	2.30	141.00	2.26	1.73	0.07
2	/	BERG	/	1.40	2203.00	3659.00	19.00	168.00	85.00	2.30	141.00	2.19	1.73	-0.07
2	/	E	N	1.00	1.00	0.00	4.00	3.00	1.00	0.00	0.00	4.00	0.00	7.00
3	N3W	ERLING-	6	0.73	3199.00	5816.00	90.00	273.00	59.00	2.32	77.00	2.33	1.53	0.33
3	/	HAUSEN	/	0.63	2880.00	5816.00	90.00	251.00	55.00	2.32	77.00	2.33	1.53	0.33
3	/	NW	N	1.00	1.00	0.00	0.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4	N3E	ERLING-	13	1.06	1628.00	2316.00	117.00	321.00	63.00	2.30	35.00	2.31	1.41	0.33
4	/	HAUSEN	/	1.00	1628.00	2318.00	117.00	321.00	66.00	2.30	35.00	2.31	1.36	0.33
4	/	NE	N	1.00	0.00	2.00	0.00	0.00	3.00	1.00	0.00	0.00	2.00	0.00
5	M1W	ERLING-	13	0.61	3796.00	4104.00	75.00	250.00	51.00	2.27	55.00	2.39	1.53	0.32
5	/	HAUSEN	/	0.61	4033.00	3619.00	75.00	261.00	44.00	2.27	42.00	2.39	1.53	0.30
5	/	SW	N	0.00	2.00	4.00	0.00	1.00	3.00	0.00	3.00	2.00	0.00	1.00
6	M1M	ERLING-	13	1.20	1564.00	3344.00	42.00	258.00	62.00	2.25	17.00	2.48	1.48	0.06
6	/	HAUSEN	/	1.00	1564.00	2988.00	31.00	238.00	62.00	2.23	13.00	2.48	1.48	0.06
6	/	S	N	3.00	0.00	2.00	2.00	1.00	0.00	1.00	3.00	0.00	0.00	0.00
7	M1E	ERLING-	17	1.33	1753.00	3328.00	76.00	261.00	45.00	2.21	28.00	2.27	1.23	-0.03
7	/	HAUSEN	/	1.22	1753.00	3328.00	67.00	250.00	45.00	2.11	25.00	2.16	1.23	-0.01
7	/	SE	N	2.00	0.00	0.00	1.00	1.00	0.00	6.00	2.00	3.00	0.00	2.00
8	M3	UDORF	16	1.20	2136.00	3094.00	119.00	302.00	46.00	2.16	41.00	2.46	1.40	0.32
8	/	/	/	1.20	1799.00	2910.00	119.00	302.00	46.00	2.16	34.00	2.46	1.32	0.28
8	/	/	N	0.00	3.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	2.00	2.00

Tab. 9 (Fortsetzung, 2 v. 6):  
Statistische Grunddaten von Dolomitgebieten

SPL.NO.	GEBIET	LAGE	PR.ANZ.	IR%	FE	MN	K	NA	SR	CA%	BA	LOGZN	LOGPB	LOGCD
9	M4	HEDDING-	9	0.85	3499.00	4267.00	80.00	234.00	44.00	2.21	38.00	2.47	1.40	0.39
9	/	HAUSEN	/	0.77	3499.00	3893.00	80.00	234.00	44.00	2.26	38.00	2.47	1.40	0.37
9	/	/	N	1.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	3.00	0.00	0.00	0.00	1.00
10	M5W	CAN-	11	1.00	3404.00	3355.00	50.00	272.00	47.00	2.19	17.00	2.39	1.32	0.23
10	/	STEIN	/	0.86	3141.00	3355.00	44.00	308.00	44.00	2.21	15.00	2.39	1.32	0.21
10	/	S	N	1.00	1.00	0.00	1.00	2.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	1.00
11	M5E	CAN-	13	1.10	3789.00	3356.00	57.00	226.00	46.00	2.31	75.00	2.29	1.36	0.27
11	/	STEIN	/	1.10	3789.00	3053.00	25.00	204.00	37.00	2.31	52.00	2.11	1.20	0.16
11	/	SE	N	0.00	0.00	1.00	3.00	1.00	4.00	0.00	2.00	2.00	2.00	3.00
12	M6	VAS-	12	1.56	3700.00	4878.00	62.00	156.00	58.00	2.26	72.00	2.38	1.49	0.43
12	/	BECK	/	1.56	3700.00	4878.00	62.00	156.00	58.00	2.23	72.00	2.32	1.49	0.45
12	/	E	N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00
13	M7	VAS-	7	1.36	3372.00	3770.00	69.00	230.00	62.00	2.34	166.00	2.53	1.53	0.15
13	/	BECK	/	1.36	4008.00	3770.00	69.00	230.00	62.00	2.32	166.00	2.53	1.46	0.15
13	/	SE	N	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00
14	S1W	GEM-	22	0.68	5138.00	4326.00	32.00	221.00	47.00	2.25	100.00	2.28	1.46	0.38
14	/	BECK	/	0.63	5138.00	4541.00	33.00	214.00	46.00	2.26	82.00	2.24	1.38	0.34
14	/	W	N	1.00	0.00	2.00	3.00	1.00	1.00	1.00	3.00	1.00	4.00	3.00
15	S1E	GEM-	12	0.96	2829.00	3117.00	32.00	310.00	54.00	2.32	110.00	2.27	1.28	0.15
15	/	BECK	/	0.82	2829.00	2846.00	32.00	310.00	49.00	2.24	97.00	1.83	1.28	0.15
15	/	E	N	1.00	0.00	1.00	0.00	0.00	7.00	2.00	1.00	6.00	0.00	0.00
16	S2	GEM-	26	0.98	3900.00	4276.00	33.00	218.00	48.00	2.26	111.00	2.29	1.49	0.29
16	/	BECK	/	0.92	3532.00	4327.00	18.00	184.00	48.00	2.22	97.00	2.05	1.49	0.20
16	/	S	N	1.00	3.00	8.00	3.00	4.00	0.00	8.00	3.00	6.00	0.00	5.00

Tab. 9 (Fortsetzung, 3 v. 6):  
Statistische Grunddaten von Dolomitgebieten

SPL.NO.	GEBIET	LAGE	PR.ANZ.	IR%	FE	MN	K	NA	SR	CA%	BA	LOGZN	LOGPB	LOGCD
17	SB5	GEM-	28	0.84	3745.00	3866.00	28.00	220.00	67.00	2.22	59.00	2.56	1.92	0.57
17	/	BECK	/	0.79	3292.00	4131.00	16.00	203.00	58.00	2.22	53.00	2.43	1.84	0.57
17	/	BOHRUNG	N	1.00	12.00	9.00	6.00	2.00	5.00	2.00	3.00	4.00	6.00	0.00
18	SKN	SILBER-	9	0.82	7220.00	5143.00	39.00	51.00	80.00	2.67	286.00	3.53	1.68	0.58
18	/	KUHLE	/	0.82	6680.00	5143.00	39.00	44.00	80.00	2.60	286.00	3.53	1.68	0.58
18	/	N	N	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
19	SKM	SILBER-	7	0.91	7418.00	5708.00	-1.00	69.00	76.00	2.47	159.00	3.64	2.72	1.15
19	/	KUHLE	/	0.91	6151.00	5465.00	-1.00	79.00	76.00	2.34	149.00	3.64	2.72	1.15
19	/	M	N	0.00	1.00	1.00	-1.00	1.00	0.00	2.00	2.00	0.00	0.00	0.00
20	SKB3	SILBER-	9	2.57	5046.00	5419.00	46.00	200.00	58.00	2.27	149.00	3.24	2.58	1.30
20	/	KUHLE	/	2.57	4226.00	5155.00	46.00	200.00	55.00	2.18	149.00	3.24	2.27	0.91
20	/	BOHRUNG	N	0.00	2.00	4.00	0.00	0.00	1.00	2.00	0.00	0.00	2.00	2.00
61	MW	HSE	312	1.10	3602.00	4009.00	60.00	224.00	57.00	2.29	88.00	2.52	1.60	0.38
62	S	HSE	-	0.44	1613.00	989.00	27.00	69.00	12.00	0.11	67.00	0.43	0.39	0.33
63	MW	HSE DEG	312	0.96	3189.00	4009.00	51.00	234.00	53.00	2.27	77.00	2.35	1.46	0.27
64	S	HSE DEG	-	0.22	1049.00	989.00	18.00	25.00	8.00	0.04	50.00	0.08	0.06	0.11
65	N	HSE DEG	-	3.00	2.00	0.00	3.00	6.00	3.00	3.00	1.00	6.00	8.00	5.00
66	MW	OAE	312	1.00	3422.00	3957.00	55.00	215.00	55.00	2.28	82.00	2.45	1.55	0.34
67	S	OAE	-	0.44	1406.00	965.00	31.00	73.00	13.00	0.11	68.00	0.48	0.37	0.29
68	MW	OAE DEG	312	0.88	2969.00	3859.00	47.00	232.00	51.00	2.25	66.00	2.34	1.39	0.28
69	S	OAE DEG	-	0.19	905.00	884.00	23.00	53.00	8.00	0.05	45.00	0.13	0.11	0.16
70	N	OAE DEG	-	4.00	3.00	1.00	2.00	2.00	3.00	3.00	2.00	6.00	5.00	3.00

Tab. 9 (Fortsetzung, 4 v. 6):  
Statistische Grunddaten von Dolomitgebieten

SPL.NO.	GEBIET	CU	NI	CO	AS	V	ZN	PB	CD	X1	X2	Y1	Y2
1	N1	9.4	9.1	8.3	15.6	5.8	121.0	22.0	1.9	3493500.0	3494950.0	5704400.0	5705250.0
1	/	7.0	8.1	6.6	15.5	5.7	75.0	22.0	2.1	3493500.0	3494950.0	5704400.0	5705250.0
1	/	5.0	14.0	22.0	5.0	8.0	19.0	8.0	5.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
2	N2	6.1	11.0	6.7	16.0	6.3	180.0	54.0	1.2	3490800.0	3492150.0	5702900.0	5703650.0
2	/	4.3	12.0	7.1	16.0	6.3	154.0	54.0	0.8	3490800.0	3492150.0	5702900.0	5703650.0
2	/	2.0	5.0	2.0	0.0	0.0	4.0	0.0	7.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
3	N3W	7.7	9.8	6.8	18.0	7.6	216.0	34.0	2.2	3490800.0	3492150.0	5701200.0	5701750.0
3	/	7.7	9.8	6.3	18.0	7.6	216.0	34.0	2.2	3492150.0	3492150.0	5701200.0	5701750.0
3	/	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
4	N3E	7.1	7.6	5.3	19.0	5.0	204.0	26.0	2.2	3494000.0	3494700.0	5701500.0	5702000.0
4	/	6.3	7.6	5.2	19.0	5.1	204.0	23.0	2.2	3494000.0	3494700.0	5701500.0	5702000.0
4	/	1.0	0.0	1.0	2.0	5.0	0.0	2.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
5	M1W	4.5	8.2	6.7	18.0	5.6	243.0	34.0	2.1	3491600.0	3493200.0	5699300.0	5701000.0
5	/	3.6	8.2	6.0	17.0	5.1	245.0	34.0	2.0	3491600.0	3493200.0	5699300.0	5701000.0
5	/	1.0	0.0	6.0	1.0	3.0	2.0	0.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
6	M1M	8.1	11.7	8.4	-1.0	-1.0	299.0	30.0	1.1	3493600.0	3493800.0	5699300.0	5701000.0
6	/	8.1	11.7	8.2	-1.0	-1.0	299.0	30.0	1.1	3493600.0	3493800.0	5699300.0	5701000.0
6	/	0.0	0.0	1.0	-1.0	-1.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
7	M1E	4.6	7.4	6.0	12.6	5.4	186.0	17.0	0.9	3494450.0	3494800.0	5699300.0	5701000.0
7	/	4.6	7.4	6.0	12.6	5.0	146.0	17.0	0.9	3494450.0	3494800.0	5699300.0	5701000.0
7	/	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	3.0	0.0	2.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
8	M3	11.9	7.5	6.3	16.2	5.5	291.0	25.0	2.1	3494800.0	3495400.0	5697600.0	5698250.0
8	/	11.9	7.5	6.1	16.4	5.4	291.0	22.0	1.9	3494800.0	3495400.0	5697600.0	5698250.0
8	/	0.0	0.0	1.0	6.0	1.0	0.0	2.0	2.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0

Tab. 9 (Fortsetzung, 5 v. 6):  
Statistische Grunddaten von Dolomitgebieten

SPL.NO.	GEBIET	CU	NI	CO	AS	V	ZN	PB	CD	X1	X2	Y1	Y2
9	M4	19.0	11.0	7.2	18.0	6.6	295.0	25.0	2.5	3493100.0	3494500.0	5696750.0	5697600.0
9	/	18.0	10.0	6.5	18.0	5.6	295.0	25.0	2.3	3493100.0	3494500.0	5696750.0	5697600.0
9	/	1.0	2.0	2.0	0.0	2.0	0.0	0.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
10	M5W	4.7	8.1	6.7	7.9	5.9	247.0	21.0	1.7	3494100.0	3494750.0	5694800.0	5695900.0
10	/	2.9	9.0	7.0	7.9	5.3	247.0	21.0	1.6	3494100.0	3494750.0	5694800.0	5695900.0
10	/	2.0	2.0	3.0	0.0	2.0	0.0	0.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
11	M5E	9.0	8.1	6.2	20.0	7.4	195.0	23.0	1.9	3494750.0	3495200.0	5694800.0	5695900.0
11	/	5.7	8.4	5.9	19.0	7.4	128.0	16.0	1.4	3494750.0	3495200.0	5694800.0	5695900.0
11	/	2.0	3.0	1.0	1.0	0.0	2.0	2.0	3.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
12	M6	16.0	8.6	10.4	24.0	8.1	240.0	31.0	2.7	3495000.0	3495000.0	5694200.0	5694200.0
12	/	16.0	8.7	11.3	25.0	8.0	207.0	31.0	2.8	3495000.0	3495000.0	5694200.0	5694200.0
12	/	0.0	4.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
13	M7	5.9	8.5	8.0	19.0	6.3	343.0	34.0	1.4	3494500.0	3494500.0	5693600.0	5693600.0
13	/	0.9	9.2	8.0	19.0	5.5	343.0	29.0	1.4	3494500.0	3494500.0	5693600.0	5693600.0
13	/	2.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	1.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
14	S1W	4.2	11.0	9.4	20.0	6.4	192.0	29.0	2.4	3491500.0	3492900.0	5690800.0	5691800.0
14	/	2.8	10.0	9.5	20.0	6.4	172.0	24.0	2.2	3491500.0	3492900.0	5690800.0	5691800.0
14	/	3.0	1.0	2.0	0.0	0.0	1.0	4.0	3.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
15	S1E	4.9	7.7	6.2	13.7	5.1	188.0	20.0	1.4	3492900.0	3494000.0	5690800.0	5691800.0
15	/	4.9	7.9	6.2	12.5	5.1	69.0	20.0	1.4	3492900.0	3494000.0	5690800.0	5691800.0
15	/	0.0	1.0	0.0	1.0	0.0	6.0	0.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
16	S2	4.4	9.7	8.6	16.0	6.6	194.0	31.0	1.9	3492150.0	3493500.0	5689500.0	5690800.0
16	/	3.5	9.0	8.3	13.0	5.0	113.0	31.0	1.6	3492150.0	3493500.0	5689500.0	5690800.0
16	/	4.0	4.0	1.0	6.0	4.0	6.0	0.0	5.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0

Tab. 9 (Fortsetzung, 6 v. 6):  
Statistische Grunddaten von Dolomitgebieten

SPL.NO.	GEBIET	CU	NI	CO	AS	V	ZN	PB	CD	X1	X2	Y1	Y2
17	SB5	1.9	14.0	12.3	12.7	4.6	367.0	83.0	3.6	3493930.0	3493930.0	5691000.0	5691000.0
17	/	1.9	14.0	12.6	12.7	4.6	271.0	69.0	3.6	3493930.0	3493930.0	5691000.0	5691000.0
17	/	1.0	0.0	3.0	6.0	0.0	4.0	6.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
18	SKN	6.1	16.0	16.0	28.0	7.3	3421.0	48.0	3.8	3491688.0	3491688.0	5692540.0	5692540.0
18	/	6.1	14.0	17.0	27.0	7.3	3421.0	48.0	3.8	3491688.0	3491688.0	5692540.0	5692540.0
18	/	0.0	2.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
19	SKM	17.0	22.0	18.0	31.0	7.8	4329.0	527.0	14.0	3491680.0	3491680.0	5692500.0	5692500.0
19	/	11.0	22.0	19.0	27.0	7.8	4329.0	527.0	14.0	3491680.0	3491680.0	5692500.0	5692500.0
19	/	2.0	1.0	1.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
20	SKB3	21.0	17.0	12.0	33.0	9.4	1721.0	361.0	20.0	3491800.0	3491800.0	5692550.0	5692550.0
20	/	21.0	16.0	12.0	33.0	9.4	1721.0	187.0	8.1	3491800.0	3491800.0	5692550.0	5692550.0
20	/	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	2.0				
61	MW	8.7	11.0	8.8	20.0	6.5	674.0	74.0	3.6				
62	S	5.5	3.8	3.4	7.5	1.2	1154.0	130.0	4.8				
63	MW	6.2	9.0	7.0	18.0	6.3	226.0	27.0	1.9				
64	S	1.8	1.4	1.0	1.7	1.0	43.0	5.5	0.5				
65	N	6.0	4.0	6.0	8.0	1.0	6.0	5.0	4.0				
66	MW	7.4	11.0	8.7	18.0	6.2	647.0	63.0	2.9				
67	S	5.5	3.6	3.8	6.1	1.3	1166.0	115.0	3.1				
68	MW	4.7	9.0	6.7	16.0	6.0	204.0	25.0	1.7				
69	S	2.1	0.9	0.9	2.7	1.1	83.0	5.9	0.5				
70	N	5.0	6.0	6.0	5.0	1.0	3.0	5.0	5.0				

=

Tab. 10 (1 v. 2):

Mittelwerte aller Dolomitgebiete, sämtliche Extremwerte vor der  
Berechnung eliminiert (Abkürzungen vgl. Tab. 6 - Tabellenanhang)

SPL.NO.	GEBIET	LAGE	PR.ANZ.	IRZ	FE	MN	K	NA	SR	CAZ	BA	LOGZN	LOGPB	LOGCD
1	N1	WESTH-S	50	0.73	2599.00	3955.00	55.00	147.00	43.00	2.19	16.00	1.88	1.34	0.32
2	N2	MARSB-E	16	1.40	2203.00	3659.00	19.00	168.00	85.00	2.30	141.00	2.19	1.73	-0.07
3	N3W	ERLH-NW	6	0.63	2880.00	5816.00	90.00	251.00	55.00	2.32	77.00	2.33	1.53	0.33
4	N3E	ERLH-NE	13	1.00	1628.00	2318.00	117.00	321.00	66.00	2.30	35.00	2.31	1.36	0.33
5	M1W	ERLH-SW	13	0.61	4033.00	3619.00	75.00	261.00	44.00	2.27	42.00	2.39	1.53	0.30
6	M1M	ERLH-S	13	1.00	1564.00	2988.00	31.00	238.00	62.00	2.23	13.00	2.48	1.48	0.06
7	M1E	ERLH-SE	17	1.22	1753.00	3328.00	67.00	250.00	45.00	2.11	25.00	2.16	1.23	-0.01
8	M3	UDORF	16	1.20	1799.00	2910.00	119.00	302.00	46.00	2.16	34.00	2.46	1.32	0.28
9	M4	HEDDH	9	0.77	3499.00	3893.00	80.00	234.00	44.00	2.26	38.00	2.47	1.40	0.37
10	M5W	CANST-S	11	0.86	3141.00	3355.00	44.00	308.00	44.00	2.21	15.00	2.39	1.32	0.21
11	M5E	CANS-SE	13	1.10	3789.00	3053.00	25.00	204.00	37.00	2.31	52.00	2.11	1.20	0.16
12	M6	VASB-E	12	1.56	3700.00	4878.00	62.00	156.00	58.00	2.23	72.00	2.32	1.49	0.45
13	M7	VASB-SE	7	1.36	4008.00	3770.00	69.00	230.00	62.00	2.32	166.00	2.53	1.46	0.15
14	S1W	GEMB-W	22	0.63	5138.00	4541.00	33.00	214.00	46.00	2.26	82.00	2.24	1.38	0.34
15	S1E	GEMB-E	12	0.82	2829.00	2846.00	32.00	310.00	49.00	2.24	97.00	1.83	1.28	0.15
16	S2	GEMB-S	26	0.92	3532.00	4327.00	18.00	184.00	48.00	2.22	97.00	2.05	1.49	0.20
17	S85	GEM-BOH	28	0.79	3292.00	4131.00	16.00	203.00	58.00	2.22	53.00	2.43	1.84	0.57
18	SKN	SILBK-N	9	0.82	6680.00	5143.00	39.00	44.00	80.00	2.60	286.00	3.53	1.68	0.58
19	SKM	SILBK-M	7	0.91	6151.00	5465.00	-1.00	79.00	76.00	2.34	149.00	3.64	2.72	1.15
20	SKB3	SIL-BOH	9	2.57	4226.00	5155.00	46.00	200.00	55.00	2.18	149.00	3.24	2.27	0.91
21	MW	OAE	312	1.00	3422.00	3957.00	55.00	215.00	55.00	2.28	82.00	2.45	1.55	0.34
22	S	OAE	-	0.44	1406.00	965.00	31.00	73.00	13.00	0.11	68.00	0.48	0.37	0.29
23	MW	OAE DEG	312	0.88	2969.00	3859.00	47.00	232.00	51.00	2.25	66.00	2.34	1.39	0.28
24	S	OAE DEG	-	0.19	905.00	884.00	23.00	53.00	8.00	0.05	45.00	0.13	0.11	0.16
25	N	OAE DEG	-	4.00	3.00	1.00	2.00	2.00	3.00	3.00	2.00	6.00	5.00	3.00



Tab. 10 (Fortsetzung; 2 v. 2):

Mittelwerte aller Dolomitgebiete, sämtliche Extremwerte vor der  
Berechnung eliminiert (Abkürzungen vgl. Tab. 6 - Tabellenanhang)

SPL.NO	GEBIET	CU	NI	CO	AS	V	ZN	PB	CD	X1	X2	Y1	Y2
1	N1	7.0	8.1	6.6	15.5	5.7	75.0	22.0	2.1	3493500.0	3494950.0	5704400.0	5705250.0
2	N2	4.3	12.0	7.1	16.0	6.3	154.0	54.0	0.8	3490800.0	3492150.0	5702900.0	5703650.0
3	N3W	7.7	9.8	6.3	18.0	7.3	216.0	34.0	2.2	3492150.0	3492150.0	5701200.0	5701750.0
4	N3E	6.3	7.6	5.2	19.0	5.1	204.0	23.0	2.2	3494000.0	3494700.0	5701500.0	5702000.0
5	M1W	3.6	8.2	6.0	17.0	5.1	245.0	34.0	2.0	3491600.0	3493200.0	5699300.0	5701000.0
6	M1M	8.1	11.7	8.2	-1.0	-1.0	299.0	30.0	1.1	3493600.0	3493800.0	5699300.0	5701000.0
7	M1E	4.6	7.4	6.0	12.6	5.0	146.0	17.0	0.9	3494450.0	3494800.0	5699300.0	5701000.0
8	M3	11.9	7.5	6.1	16.4	5.4	291.0	22.0	1.9	3494800.0	3495400.0	5697600.0	5698250.0
9	M4	18.0	10.0	6.5	18.0	5.6	295.0	25.0	2.3	3493100.0	3494500.0	5696750.0	5697600.0
10	M5W	2.9	9.0	7.0	7.9	5.3	247.0	21.0	1.6	3494100.0	3494750.0	5694800.0	5695900.0
11	M5E	5.7	8.4	5.9	19.0	7.4	128.0	16.0	1.4	3494750.0	3495200.0	5694800.0	5695900.0
12	M6	16.0	8.7	11.3	25.0	8.0	207.0	31.0	2.8	3495000.0	3495000.0	5694200.0	5694200.0
13	M7	0.9	9.2	8.0	19.0	5.5	343.0	29.0	1.4	3494500.0	3494500.0	5693600.0	5693600.0
14	S1W	2.8	10.0	9.5	20.0	6.4	172.0	24.0	2.2	3491500.0	3492900.0	5690800.0	5691800.0
15	S1E	4.9	7.9	6.2	12.5	5.1	69.0	20.0	1.4	3492900.0	3494000.0	5690800.0	5691800.0
16	S2	3.5	9.0	8.3	13.0	5.0	113.0	31.0	1.6	3492150.0	3493500.0	5689500.0	5690800.0
17	SB5	1.9	14.0	12.6	12.7	4.6	271.0	69.0	3.6	3493930.0	3493930.0	5691000.0	5691000.0
18	SKN	6.1	14.0	17.0	27.0	7.3	3421.0	48.0	3.8	3491688.0	3491688.0	5692540.0	5692540.0
19	SKM	11.0	22.0	19.0	27.0	7.8	4329.0	527.0	14.0	3491680.0	3491680.0	5692500.0	5692500.0
20	SKB3	21.0	16.0	12.0	33.0	9.4	1721.0	187.0	8.1	3491800.0	3491800.0	5692550.0	5692550.0
21	MW	7.4	11.0	8.7	18.0	6.2	647.0	63.0	2.9				
22	S	5.5	3.6	3.8	6.1	1.3	1166.0	115.0	3.1				
23	MW	4.7	9.0	6.7	16.0	6.0	204.0	25.0	1.7				
24	S	2.1	0.9	0.9	2.7	1.1	83.0	5.9	0.5				
25	N	5.0	6.0	6.0	5.0	1.0	3.0	5.0	5.0				

Tab. 11:

Mittelwerte aller Dolomitgebiete, standardisiert; sämtliche Extremwerte vor der Berechnung eliminiert (Abkürzungen vgl. Tab. 6 - Tabellenanhang)

SPL.NO.	GEBIET	LAGE	PR.ANZ.	IR%	FE	MN	K	NA	SR	CA%	BA	ZN
1	N1	WESTH-S	50.00	-0.79	-0.41	0.11	0.35	-1.60	-1.10	-1.20	-1.10	-1.55
2	N2	MARSB-E	16.00	2.74	-0.85	-0.23	-1.22	-1.20	4.25	1.00	1.66	-0.60
3	N3W	ERLH-NW	6.00	-1.30	-0.10	2.21	1.87	0.36	0.50	1.40	0.24	0.14
4	N3E	ERLH-NE	13.00	0.63	-1.48	-1.74	3.00	1.68	1.89	1.00	-0.69	0.00
5	M1W	ERLH-SW	13.00	-1.42	1.18	-0.27	1.22	0.55	-0.88	0.40	-0.53	0.49
6	M1M	ERLH-S	13.00	0.63	-1.55	-0.99	-0.70	0.11	1.38	-0.40	-1.18	1.14
7	M1E	ERLH-SE	17.00	1.79	-1.34	-0.60	0.87	0.34	-0.75	-2.80	-0.91	-0.70
8	M3	UDORF	16.00	1.68	-1.29	-1.10	3.13	1.32	-0.63	-1.80	-0.71	1.05
9	M4	HEDDH	9.00	-0.58	0.58	0.04	1.43	0.04	-0.87	0.20	-0.62	1.09
10	M5W	CANST-S	11.00	-0.11	0.19	-0.57	-0.13	1.43	-0.87	-0.80	-1.13	0.52
11	M5E	CANS-SE	13.00	1.16	0.91	-0.91	-0.96	-0.53	-1.75	1.20	-0.31	-0.92
12	M6	VASB-E	12.00	3.58	0.81	1.15	0.65	-1.43	0.88	-0.40	0.13	0.04
13	M7	VASB-SE	7.00	2.53	1.15	-0.10	0.96	-0.04	1.38	1.40	2.22	1.67
14	S1W	GEMB-W	22.00	-1.32	2.40	0.77	-0.61	-0.43	-0.63	0.20	0.36	-0.39
15	S1E	GEMB-E	12.00	-0.32	-0.15	-1.15	-0.65	1.47	-0.25	-0.20	0.69	-1.63
16	S2	GEMB-S	26.00	0.21	0.62	0.53	-1.34	-0.91	-0.38	-0.60	0.69	-1.09
17	S85	GEM-BOH	28.00	-0.47	0.36	0.31	-1.35	-0.55	0.88	-0.60	-0.29	0.81
18	SKN	SILBK-N	9.00	-0.32	4.10	1.45	-0.35	-3.55	3.60	7.00	4.90	38.80
19	SKM	SILBK-M	7.00	0.16	3.52	1.82	-1.00	-2.89	3.13	1.80	1.84	49.70
20	SKB3	SIL-BOH	9.00	8.90	1.39	1.47	-0.04	-0.60	0.50	-1.40	1.84	18.30

SPL.NO.	GEBIET	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V	X	Y
1	N1	-0.51	0.80	1.10	-1.10	-0.10	-0.19	-0.27	3494225.0	5704825.0
2	N2	4.90	-1.80	-0.19	3.30	0.44	0.00	0.27	3491475.0	5703275.0
3	N3W	1.53	1.00	1.43	0.90	-0.44	0.74	1.45	3492150.0	5701475.0
4	N3E	-0.34	1.00	0.76	-1.60	1.67	1.10	-0.81	3494350.0	5701750.0
5	M1W	1.53	0.60	-0.53	-0.90	-0.78	0.37	-0.81	3492400.0	5700150.0
6	M1M	0.85	-1.20	1.62	3.00	-1.67	-1.00	-1.00	3493700.0	5700150.0
7	M1E	-1.36	-1.60	-0.05	-1.80	-0.78	-1.26	-0.91	3494625.0	5700150.0
8	M3	-0.51	0.40	3.43	-1.70	-0.67	0.15	-0.55	3495100.0	5697925.0
9	M4	0.01	1.20	6.33	1.10	-0.22	0.74	-0.36	3493800.0	5697175.0
10	M5W	-0.68	-0.20	-0.86	0.00	0.33	-3.00	-0.63	3494425.0	5695350.0
11	M5E	-1.53	-0.60	0.48	-0.70	-0.89	1.11	1.27	3494975.0	5695350.0
12	M6	1.02	2.20	5.40	-0.33	5.10	3.33	1.82	3495000.0	5694200.0
13	M7	0.68	-0.60	-1.81	0.22	1.44	1.11	-0.45	3494500.0	5693600.0
14	S1W	-0.17	1.00	-0.90	1.10	3.11	1.48	0.36	3492200.0	5691300.0
15	S1E	-0.85	-0.60	0.10	-1.22	-0.56	-1.30	-0.82	3493450.0	5691300.0
16	S2	1.02	-0.20	-0.57	0.00	1.78	-1.11	-0.91	3492825.0	5689650.0
17	S85	7.50	3.80	-1.32	5.60	6.60	-1.22	-1.27	3493930.0	5691000.0
18	SKN	3.89	4.20	0.67	5.60	11.40	4.10	1.18	3491688.0	5692540.0
19	SKM	85.10	24.60	3.00	14.40	13.70	4.10	1.64	3491680.0	5692500.0
20	SKB3	27.50	12.80	7.80	7.80	5.90	6.30	3.10	3491800.0	5692550.0

Tab. 12 a (1 v. 2):

Backgroundgebiete Kalk  
Faktorenanalyse der Extremwert-bereinigten Normaldaten

1. Korrelationsmatrix

	FE	NN	K	HA	SR	NG	BA	ZH	PB	CD	CU	HI	CO	AS	V
IR	.15	-.17	-.12	-.42	-.45	-.02	.182	.092	-.19	-.08	.09	-.05	.12	-.30	-.48
FE	1	.52	-.10	-.01	-.34	.12	.98	.86	.03	.19	.15	.78	.66	.29	.10
NN	.52	1	.22	.29	.14	.34	.50	.37	-.22	-.19	.20	.53	.34	.30	.58
K	-.10	.22	1	.05	.35	.03	-.07	-.17	-.19	-.20	.01	-.18	-.40	-.10	.32
HA	-.01	.29	.05	1	.36	0	-.05	.11	.40	.34	-.01	.32	.26	.59	.49
SR	-.34	.14	.34	.36	1	-.31	-.35	-.29	-.00	-.08	-.36	-.29	-.43	-.03	.12
NG	.12	.34	.03	0	-.31	1	.15	.06	-.07	-.08	.91	.26	.24	.24	.52
BA	.98	.50	-.07	-.05	-.35	.15	1	.8	-.05	.05	.21	.75	.62	.21	.08
ZH	.86	.37	-.17	.11	-.29	.06	.8	1	.42	.50	.09	.77	.79	.59	.11
PB	.03	-.22	-.19	.40	0	-.07	-.05	.42	1	.98	.04	.33	.47	.74	.13
CD	.12	-.19	-.20	.34	-.08	-.08	.05	.50	.98	1	.07	.40	.56	.71	.07
CU	.15	.20	.01	-.01	-.36	.91	.21	.09	.04	.07	1	.32	.27	.25	.46
HI	.78	.53	-.18	.32	-.29	.26	.75	.77	.33	.40	.32	1	.87	.65	.46
CO	.66	.34	-.40	.26	-.43	.24	.62	.79	.47	.56	.27	.87	1	.62	.26
AS	.29	.30	-.10	.59	-.03	.24	.21	.59	.74	.71	.25	.65	.62	1	.61
V	.10	.58	.32	.49	.12	.54	.08	.11	.13	.07	.46	.46	.26	.61	1

Tab. 12 a (Fortsetzung; 2 v. 2):

Backgroundgebiete Kalk  
 Faktorenanalyse der Extremwert-bereinigten Normaldaten

## 2. Eigenwerte der Faktoren F1 - F7

FAKTOR	1	2	3	4	5	6	7
Eigenwert	6.26	2.99	2.64	1.89	.86	.58	.42
Eigenwert (%)	36.1	18.7	16.5	11.8	5.3	3.6	2.6
Summe (%)	36.1	54.7	71.2	83.0	88.3	91.9	94.5

## 3. Faktorladungen

	F1	F2	F3	F4	F5
IR	-.06	.67	.27	.19	.27
Fe	.76	.49	-.02	-.37	.06
Mn	.51	.05	-.63	-.40	-.11
K	-.19	-.20	-.52	-.25	.74
Na	.36	-.70	-.10	-.18	-.20
Sr	-.33	-.60	-.19	-.49	.04
Mg	.37	.10	-.62	.64	-.02
Ba	.72	-.54	-.08	-.34	.07
Zn	.86	.20	.24	-.25	.15
Pb	.49	-.57	.57	.22	.20
Cd	.55	-.45	.60	.21	.24
Cu	.41	.13	-.48	.70	.10
Ni	.54	.08	-.05	-.12	-.09
Co	.90	.11	.22	.06	-.15
As	.78	-.50	.08	.11	.03
V	.48	-.46	-.66	.10	.01

Tab. 12 b (1 v. 2):

Backgroundgebiete Kalk  
Faktorenanalyse der Extremwert-bereinigten logarithmierten Daten

1. Korrelationsmatrix

	LOGFE	LOGHN	K	HA	SR	NG	BA	LOGZH	LOGPB	LOGCD	CU	HI	CO	AS	V
IR	.74	.41	-.13	-.42	-.46	-.03	.18	.15	-.36	-.20	.10	-.05	.11	-.31	-.49
LOGFE	1	.28	-.07	-.03	-.53	.36	.85	.71	.23	.34	.37	.82	.74	.46	.34
LOGHN	.28	1	.12	.14	0	-.10	.28	.25	-.03	.03	0	.25	.16	.06	-.07
K	-.07	.12	1	.05	.35	.03	-.07	-.29	.51	-.27	.02	-.18	-.40	-.10	.33
HA	-.03	.14	.05	1	.37	0	-.06	.27	.41	.37	-.02	.32	.26	.60	.49
SR	-.53	0	.35	.37	1	-.32	-.35	-.40	-.26	-.22	-.36	-.29	-.44	-.03	.13
NG	.36	-.10	.03	0	-.32	1	.16	.21	-.07	.01	.92	.27	.24	.25	.54
BA	.85	.28	-.07	-.06	-.35	.16	1	.49	.08	.21	.21	.75	.63	.22	.08
LOGZH	.71	.25	-.29	.27	-.39	.21	.49	1	.78	.84	.22	.76	.88	.76	.23
LOGPB	.23	-.03	-.51	.41	-.26	-.07	.08	.78	1	.93	-.01	.52	.71	.75	.12
LOGCD	.34	.03	-.27	.37	-.22	.01	.21	.84	.93	1	.10	.61	.74	.74	.19
CU	.37	0	.02	-.02	-.36	.92	.21	.22	-.01	.10	1	.33	.28	.25	.47
HI	.82	.25	-.18	.32	-.29	.27	.75	.76	.52	.61	.33	.1	.88	.65	.47
CO	.74	.16	-.40	.26	-.44	.24	.63	.88	.71	.74	.28	.88	1	.62	.26
AS	.46	.06	-.10	.60	-.03	.25	.22	.76	.75	.74	.25	.65	.62	1	.61
V	.34	-.07	.33	.50	.13	.54	.08	.23	.12	.19	.47	.47	.26	.61	1

Tab. 12 b (Fortsetzung; 2 v. 2):

Backgroundgebiete Kalk

Faktorenanalyse der Extremwert-bereinigten logarithmierten Daten

## 2. Eigenwerte der Faktoren F1 - F7

FAKTOR	1	2	3	4	5	6	7
Eigenwert	6.26	3.00	2.38	1.64	.88	.64	.52
Eigenwert (%)	39.1	18.7	14.9	10.2	5.5	4.0	3.3
Summe (%)	39.1	57.9	72.8	83.0	88.5	92.5	95.8

## 3. Faktorladungen

	F1	F2	F3	F4	F5
IR	.04	-.89	-.18	.17	-.33
LogFe	.79	-.56	.12	.24	.09
LogMn	.20	-.28	-.09	.67	-.49
K	-.29	.10	.54	.52	.06
Na	.35	.68	.09	.33	-.23
Sr	-.43	.59	.10	.45	.04
Mg	.36	-.17	.77	-.39	-.16
Ba	.61	-.45	.04	.31	.50
LogZn	.93	-.01	-.21	.03	-.13
LogPb	.72	.34	-.33	-.11	-.09
LogCd	.78	.34	-.33	-.11	-.09
Cu	.41	-.24	.71	-.36	-.24
Ni	.91	-.04	.07	.20	.25
Co	.93	-.08	-.16	-.03	.09
As	.80	.46	.08	.06	-.12
V	.44	.41	.72	.11	.08

Tab. 13 a:

Korrelationen von Backgroundgebieten Kalk; Normaldaten

	IR%	FE	MN	K	NA	SR	MG	BA	ZN	PB	CD	CU	NI	CO	AS	V
IR%	1.00	0.16	-0.17	-0.13	-0.42	-0.46	-0.02	0.18	0.09	-0.20	-0.09	0.09	-0.05	0.11	-0.31	-0.49
Fe	31.00	1.00	0.53	-0.10	-0.02	-0.34	0.12	0.98	0.86	0.03	0.13	0.16	0.79	0.66	0.29	0.10
Mn	31.00	31.00	1.00	0.22	0.29	0.14	0.34	0.51	0.38	-0.22	-0.20	0.21	0.54	0.35	0.30	0.58
K	30.00	30.00	30.00	1.00	0.05	0.35	0.03	-0.07	-0.18	-0.19	-0.20	0.02	-0.18	-0.40	-0.10	0.33
Na	31.00	31.00	31.00	30.00	1.00	0.37	0.00	-0.06	0.11	0.40	0.35	-0.02	0.32	0.26	0.60	0.50
Sr	31.00	31.00	31.00	30.00	31.00	1.00	-0.32	-0.35	-0.29	-0.01	-0.08	-0.36	-0.29	-0.44	-0.03	0.13
Mg	31.00	31.00	31.00	30.00	31.00	31.00	1.00	0.16	0.07	-0.08	-0.08	0.92	0.27	0.24	0.25	0.54
Ba	30.00	30.00	30.00	29.00	30.00	30.00	30.00	1.00	0.80	-0.06	0.06	0.21	0.75	0.63	0.21	0.08
Zn	30.00	30.00	30.00	29.00	30.00	30.00	30.00	30.00	1.00	0.43	0.50	0.09	0.78	0.79	0.60	0.11
Pb	31.00	31.00	31.00	30.00	31.00	31.00	31.00	30.00	30.00	1.00	0.98	0.04	0.33	0.48	0.75	0.13
Cd	31.00	31.00	31.00	30.00	31.00	31.00	31.00	30.00	30.00	31.00	1.00	0.07	0.40	0.56	0.72	0.07
Cu	31.00	31.00	31.00	30.00	31.00	31.00	31.00	30.00	30.00	31.00	31.00	1.00	0.33	0.28	0.25	0.47
Ni	31.00	31.00	31.00	30.00	31.00	31.00	31.00	30.00	30.00	31.00	31.00	31.00	1.00	0.88	0.65	0.47
Co	31.00	31.00	31.00	30.00	31.00	31.00	31.00	30.00	30.00	31.00	31.00	31.00	31.00	1.00	0.62	0.26
As	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	28.00	28.00	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	1.00	0.61
V	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	28.00	28.00	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	1.00

Tab. 13 b:

Korrelationen von Backgroundgebieten Kalk; logarithmierte Daten

	IR%	LOGFE	LOGMN	K	NA	SR	MG	BA	LOGZN	LOGPB	LOGCD	CU	NI	CO	AS	V
IR%	1.00	0.74	0.41	-0.13	-0.42	-0.46	-0.02	0.18	0.15	-0.36	-0.20	0.09	-0.05	0.11	-0.31	-0.49
logFe	25.00	1.00	0.28	-0.07	-0.03	-0.53	0.36	0.85	0.71	0.23	0.34	0.36	0.82	0.74	0.46	0.34
logMn	25.00	25.00	1.00	0.12	0.14	-0.01	-0.10	0.28	0.25	-0.03	0.03	0.00	0.25	0.16	0.06	-0.07
K	30.00	24.00	24.00	1.00	0.05	0.35	0.03	-0.07	-0.29	-0.51	-0.27	0.02	-0.18	-0.40	-0.10	0.33
Na	31.00	25.00	25.00	30.00	1.00	0.37	0.00	-0.06	0.27	0.41	0.37	-0.02	0.32	0.26	0.60	0.50
Sr	31.00	25.00	25.00	30.00	31.00	1.00	-0.32	-0.35	-0.40	-0.26	-0.22	-0.36	-0.29	-0.44	-0.03	0.13
Mg	31.00	25.00	25.00	30.00	31.00	31.00	1.00	0.16	0.20	-0.07	0.01	0.92	0.27	0.24	0.25	0.54
Ba	30.00	24.00	24.00	29.00	30.00	30.00	30.00	1.00	0.49	0.08	0.21	0.21	0.75	0.63	0.21	0.08
logZn	25.00	24.00	24.00	24.00	25.00	25.00	25.00	25.00	1.00	0.78	0.84	0.22	0.76	0.87	0.76	0.23
logPb	26.00	25.00	25.00	25.00	26.00	26.00	26.00	25.00	25.00	1.00	0.93	-0.01	0.53	0.71	0.75	0.12
logCd	26.00	25.00	25.00	25.00	26.00	26.00	26.00	25.00	25.00	26.00	1.00	0.10	0.61	0.74	0.74	0.19
Cu	31.00	25.00	25.00	30.00	31.00	31.00	31.00	30.00	25.00	26.00	26.00	1.00	0.33	0.28	0.25	0.47
Ni	31.00	25.00	25.00	30.00	31.00	31.00	31.00	30.00	25.00	26.00	26.00	31.00	1.00	0.88	0.65	0.47
Co	31.00	25.00	25.00	30.00	31.00	31.00	31.00	30.00	25.00	26.00	26.00	31.00	31.00	1.00	0.62	0.26
As	29.00	23.00	23.00	29.00	29.00	29.00	29.00	28.00	23.00	24.00	24.00	29.00	29.00	29.00	1.00	0.61
V	29.00	23.00	23.00	29.00	29.00	29.00	29.00	28.00	23.00	24.00	24.00	29.00	29.00	29.00	29.00	1.00



Tab. 14:

Korrelationen der Kalkdaten Heddinghausen E; Ausgangsdaten  
Extremwert-bereinigt

	GES-K	CAL %	FE	K	NN	NA	SR	CA	MG	BA	ZN	CU	NI	CO	PB	AS	V	CD	FE/NN
Ges-K	1.00	-0.07	-0.40	-0.50	-0.34	0.16	-0.16	0.01	-0.30	-0.36	0.12	0.17	0.16	-0.25	0.38	-0.34	-0.34	-0.22	-0.02
Cal%	22.00	1.00	0.15	-0.32	0.40	-0.12	0.37	-0.99	0.34	0.29	0.14	0.42	0.31	-0.37	-0.22	0.75	0.71	0.01	-0.38
Fe	32.00	18.00	1.00	0.35	0.60	-0.07	0.19	-0.18	0.27	0.52	0.30	-0.23	0.05	0.13	-0.09	0.32	0.48	-0.07	0.21
K	32.00	20.00	28.00	1.00	0.21	0.10	0.19	-0.03	0.38	-0.17	-0.17	-0.25	0.10	0.36	-0.23	0.14	0.01	0.30	-0.16
Mn	37.00	22.00	33.00	32.00	1.00	-0.47	-0.02	-0.01	0.20	0.50	0.17	-0.16	0.15	0.16	0.06	0.37	0.46	0.22	-0.24
Na	36.00	22.00	32.00	31.00	37.00	1.00	0.16	-0.07	0.25	-0.40	-0.34	0.05	0.00	-0.23	-0.05	-0.33	-0.18	-0.38	-0.22
Sr	34.00	22.00	30.00	30.00	35.00	34.00	1.00	0.07	0.31	0.11	-0.30	0.09	-0.06	-0.11	-0.24	0.36	0.37	-0.15	-0.25
Ca	37.00	22.00	33.00	32.00	38.00	37.00	35.00	1.00	-0.24	-0.23	-0.44	-0.14	-0.10	0.10	0.08	-0.18	-0.26	0.24	-0.40
Mg	34.00	22.00	31.00	29.00	35.00	35.00	32.00	35.00	1.00	-0.12	-0.20	-0.26	-0.21	-0.31	-0.23	0.31	0.19	0.33	-0.19
Ba	37.00	22.00	33.00	32.00	38.00	37.00	35.00	38.00	35.00	1.00	0.38	0.08	-0.17	0.04	-0.12	0.24	0.55	-0.04	0.25
Zn	34.00	19.00	31.00	29.00	35.00	34.00	32.00	35.00	32.00	35.00	1.00	0.06	0.24	0.23	0.23	0.17	0.23	-0.15	0.46
Cu	33.00	19.00	31.00	28.00	34.00	33.00	31.00	34.00	31.00	34.00	32.00	1.00	0.04	-0.07	0.05	-0.04	0.16	-0.32	-0.14
Ni	36.00	21.00	32.00	31.00	37.00	36.00	34.00	37.00	34.00	37.00	34.00	33.00	1.00	0.62	0.13	0.15	0.19	-0.08	-0.02
Co	31.00	16.00	28.00	27.00	32.00	31.00	29.00	32.00	29.00	32.00	30.00	29.00	32.00	1.00	0.08	0.15	0.24	0.19	0.17
Pb	35.00	20.00	31.00	30.00	36.00	35.00	33.00	36.00	33.00	36.00	34.00	32.00	35.00	31.00	1.00	-0.19	-0.36	0.05	-0.07
As	37.00	22.00	33.00	32.00	38.00	37.00	35.00	38.00	35.00	38.00	35.00	34.00	37.00	32.00	36.00	1.00	0.55	0.30	0.13
V	37.00	22.00	33.00	32.00	38.00	37.00	35.00	38.00	35.00	38.00	35.00	34.00	37.00	32.00	36.00	38.00	1.00	0.00	0.02
Cd	36.00	21.00	32.00	31.00	37.00	36.00	34.00	37.00	34.00	37.00	34.00	33.00	36.00	31.00	36.00	37.00	37.00	1.00	-0.06
Fe/Mn	37.00	22.00	33.00	32.00	38.00	37.00	35.00	38.00	35.00	38.00	35.00	34.00	37.00	32.00	36.00	38.00	38.00	37.00	1.00

Tab. 16:

Korrelationen der Kalkdaten Heddinghausen W,  
Ausgangsdaten Extremwert-bereinigt

	GBS-K	CAL %	FE	K	NN	NA	SR	CA	HC	DA	ZN	CU	NI	CO	PB	AS	V	CD	FE/NN
Ges-K	1.00	-0.21	0.07	-0.07	0.14	0.30	0.20	0.65	-0.03	-0.03	-0.10	0.11	-0.39	-0.29	0.29	-0.04	-0.55	0.17	-0.47
Cal%	20.00	1.00	0.34	-1.00	0.06	0.14	0.84	-0.79	0.43	0.21	-0.06	0.45	0.21	0.64	0.14	0.12	-0.44	0.29	0.28
Fe	23.00	20.00	1.00	0.40	0.72	0.53	-0.26	-0.65	0.53	-0.12	-0.30	0.10	0.33	0.18	-0.14	0.15	0.54	-0.45	0.02
K	18.00	13.00	17.00	1.00	-0.35	0.05	-0.23	-0.13	-0.25	-0.16	0.20	0.20	0.44	-0.02	-0.04	0.34	0.51	-0.10	-0.13
Mn	24.00	20.00	23.00	17.00	1.00	0.71	-0.06	-0.16	0.74	-0.40	-0.61	-0.06	-0.22	-0.17	-0.19	-0.18	0.16	-0.46	-0.37
Na	24.00	19.00	23.00	19.00	23.00	1.00	0.20	0.00	0.75	-0.28	-0.34	0.21	-0.30	-0.06	0.11	-0.09	-0.16	0.00	-0.35
Sr	25.00	20.00	24.00	21.00	24.00	26.00	1.00	0.19	0.23	0.05	-0.07	0.68	-0.20	-0.03	0.43	0.07	-0.52	0.61	0.04
Ca	25.00	20.00	24.00	19.00	24.00	25.00	26.00	1.00	-0.36	-0.12	0.09	0.09	-0.25	-0.44	0.38	-0.03	-0.44	0.40	-0.27
Mg	22.00	19.00	22.00	15.00	22.00	22.00	22.00	22.00	1.00	-0.37	-0.48	0.19	-0.07	0.00	0.07	-0.25	-0.12	0.03	-0.30
Ba	25.00	20.00	24.00	21.00	24.00	26.00	28.00	26.00	22.00	1.00	0.56	0.12	-0.02	0.39	0.12	0.39	-0.03	0.04	-0.01
Zn	24.00	19.00	22.00	18.00	23.00	24.00	25.00	24.00	21.00	25.00	1.00	-0.05	0.30	0.48	0.40	0.44	0.18	0.21	0.32
Cu	24.00	19.00	23.00	20.00	23.00	25.00	27.00	25.00	21.00	27.00	24.00	1.00	0.21	-0.04	0.47	0.13	-0.14	0.44	0.09
Ni	24.00	19.00	23.00	20.00	23.00	25.00	27.00	25.00	21.00	27.00	24.00	26.00	1.00	0.60	0.05	0.44	0.68	-0.05	0.41
Co	24.00	19.00	23.00	20.00	23.00	25.00	27.00	25.00	21.00	27.00	24.00	26.00	26.00	1.00	-0.04	0.50	0.44	-0.05	0.19
Pb	24.00	19.00	23.00	20.00	23.00	25.00	27.00	25.00	21.00	27.00	24.00	26.00	26.00	26.00	1.00	0.25	-0.25	0.53	-0.05
As	24.00	20.00	24.00	20.00	24.00	25.00	27.00	25.00	22.00	27.00	24.00	26.00	26.00	26.00	26.00	1.00	0.49	-0.08	0.03
V	25.00	20.00	24.00	21.00	24.00	26.00	28.00	26.00	22.00	28.00	25.00	27.00	27.00	27.00	27.00	27.00	1.00	-0.57	0.16
Cd	25.00	20.00	24.00	21.00	24.00	26.00	28.00	26.00	22.00	28.00	25.00	27.00	27.00	27.00	27.00	27.00	28.00	1.00	0.10
Fe/Mn	25.00	20.00	24.00	21.00	24.00	26.00	28.00	26.00	22.00	28.00	25.00	27.00	27.00	27.00	27.00	27.00	28.00	28.00	1.00

Tab. 21:

Korrelationen der Kalkdaten Silberkuhle;  
Ausgangsdaten Extremwert-bereinigt

	GES-K	CAL %	CA	HG	SR	FE	MN	K	NA	ZN	PB	CU	NI	CO	CD	BA	AS	V	FE/MN
Ges-K	1.00	-1.00	0.23	-0.09	0.22	-0.47	-0.52	-0.19	0.49	-0.26	-0.01	-0.15	-0.62	-0.26	-0.05	-0.29	-0.53	-0.63	0.06
Cal%	27.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00
Ca	42.00	32.00	1.00	0.20	0.30	-0.60	-0.52	-0.32	0.30	-0.54	-0.04	-0.46	-0.40	-0.51	0.12	-0.20	-0.33	-0.45	-0.33
Mg	26.00	28.00	28.00	1.00	0.10	-0.24	0.41	-0.71	0.11	-0.10	-0.19	0.08	-0.04	0.01	-0.04	-0.15	-0.21	0.03	-0.30
Sr	42.00	32.00	58.00	28.00	1.00	-0.45	-0.66	-0.06	0.47	-0.52	0.33	-0.19	-0.46	-0.36	0.10	-0.49	-0.06	-0.25	0.10
Fe	41.00	27.00	47.00	26.00	47.00	1.00	0.66	0.09	-0.46	0.48	-0.15	0.50	0.56	0.48	-0.12	0.58	0.57	0.58	0.32
Mn	42.00	32.00	58.00	28.00	58.00	47.00	1.00	0.17	-0.35	0.37	-0.62	0.26	0.49	0.39	-0.50	0.68	0.14	0.58	-0.24
K	15.00	14.00	26.00	11.00	27.00	17.00	26.00	1.00	-0.41	-0.06	-0.09	0.02	-0.15	0.13	-0.11	0.11	0.06	0.01	-0.13
Na	41.00	27.00	46.00	26.00	46.00	44.00	46.00	17.00	1.00	-0.27	-0.16	-0.50	-0.37	-0.38	0.12	-0.41	-0.48	-0.26	-0.08
Zn	35.00	26.00	51.00	22.00	51.00	41.00	51.00	24.00	39.00	1.00	0.10	0.73	0.46	0.62	0.23	0.38	0.39	0.41	0.69
Pb	41.00	31.00	57.00	28.00	58.00	46.00	57.00	27.00	45.00	50.00	1.00	0.15	-0.11	0.11	0.55	-0.25	0.35	-0.16	0.41
Cu	31.00	24.00	41.00	21.00	41.00	37.00	41.00	16.00	34.00	40.00	40.00	1.00	0.47	0.63	-0.03	-0.06	0.22	0.20	0.52
Ni	40.00	29.00	52.00	27.00	52.00	45.00	52.00	23.00	44.00	45.00	52.00	38.00	1.00	0.51	0.00	-0.05	0.14	0.15	0.05
Co	40.00	31.00	54.00	28.00	54.00	44.00	54.00	25.00	44.00	48.00	54.00	39.00	50.00	1.00	-0.08	0.14	0.22	0.34	0.29
Cd	33.00	25.00	49.00	21.00	50.00	39.00	49.00	24.00	37.00	48.00	49.00	38.00	43.00	45.00	1.00	-0.31	0.38	-0.12	0.46
Ba	35.00	25.00	37.00	24.00	37.00	37.00	37.00	12.00	34.00	31.00	36.00	28.00	36.00	34.00	29.00	1.00	0.14	0.70	0.18
As	26.00	20.00	40.00	16.00	41.00	29.00	40.00	24.00	28.00	38.00	40.00	28.00	34.00	37.00	38.00	22.00	36.00	1.00	0.22
V	26.00	20.00	40.00	16.00	41.00	29.00	40.00	24.00	28.00	38.00	40.00	28.00	34.00	37.00	38.00	22.00	36.00	1.00	0.22
Fe/Mn	37.00	23.00	44.00	22.00	44.00	43.00	44.00	16.00	40.00	40.00	43.00	35.00	41.00	41.00	38.00	33.00	31.00	28.00	1.00

Tab. 23:

Faktorenanalyse der Kalkdaten Silberkuhle  
Ausgangsdaten Extremwert-bereinigt

## 1. Eigenwerte der Faktoren (F1 -F7)

Faktor	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Eigenwert	6.80	4.44	2.73	1.86	1.55	1.31	.94
Eigenwert %	35.79	23.39	14.36	9.79	8.15	6.92	1.12
Summe	35.79	59.18	73.54	83.34	91.49	98.42	99.52

## 2. Faktorladungen

	F1	F2	F3	F4	F5
Ges.-Karbonat	-.33	.63	-.19	.07	-.62
Kalzit %	-.94	-.91	.43	-.12	.08
Ca	-.42	.64	-.41	.07	.18
Mg	.06	.27	-.68	-.59	.32
Sr	-.30	.78	-.04	.15	.09
Fe	.86	-.23	-.04	.13	.03
Mn	.71	-.42	-.67	.01	-.01
K	.27	-.01	.06	.75	-.45
Na	-.35	.67	-.42	-.04	-.10
Zn	.82	.02	.22	-.21	-.17
Pb	.16	.62	.57	-.01	.14
Cu	.71	.07	.19	-.41	-.37
Ni	.65	-.15	-.05	-.46	-.07
Co	.74	-.04	.05	-.26	-.34
Cd	.16	.64	.42	-.09	.31
Ba	.60	-.20	-.40	.53	.14
As	.65	.16	.41	.20	.47
V	.72	-.15	-.26	.26	.38
Fe/ Mn	.56	.43	.51	.02	-.01

Tab. 40 (1 v. 2):

Mittelwerte der Einzelgebiete Dolomit (ohne Silberkuhle)

Abkürzungen: MW - Mittelwert, S (s) - Standardabweichung, N (n) - Anzahl der Extremwerte; HSE - hochsignifikante Extremwerte entfernt; OE - ohne Extremwerte; EG - Extremgebiete; OEG - ohne Berücksichtigung der Extremgebiete (i.d.R. vererzte Gebiete); - 1 : "missing values"

SPL.NO.	GEBIET	LAGE	PR.ANZ.	IR%	FE	MI	K	MA	SR	CA%	BA	LOGZH	LOGPB	LOGCD
1	N1	WESTH-S	50	0.73	2599.00	3955.00	55.00	147.00	43.00	2.19	16.00	1.88	1.34	0.32
2	N2	MARSB-E	16	1.40	2203.00	3659.00	19.00	168.00	85.00	2.30	141.00	2.19	1.73	-0.07
3	N3W	ERLH-MW	6	0.63	2880.00	5816.00	90.00	251.00	55.00	2.32	77.00	2.33	1.53	0.33
4	N3E	ERLH-NE	13	1.00	1628.00	2318.00	117.00	321.00	66.00	2.30	35.00	2.31	1.36	0.33
5	M1W	ERLH-SW	13	0.61	4033.00	3619.00	75.00	261.00	44.00	2.27	42.00	2.39	1.53	0.30
6	M1M	ERLH-S	13	1.00	1564.00	2988.00	31.00	238.00	62.00	2.23	13.00	2.48	1.48	0.06
7	M1E	ERLH-SE	17	1.22	1753.00	3328.00	67.00	250.00	45.00	2.11	25.00	2.16	1.23	-0.01
8	M3	UDORF	16	1.20	1799.00	2910.00	119.00	302.00	46.00	2.16	34.00	2.46	1.32	0.28
9	M4	HEDDH	9	0.77	3499.00	3893.00	80.00	234.00	44.00	2.26	38.00	2.47	1.40	0.37
10	M5W	CANST-S	11	0.86	3141.00	3355.00	44.00	308.00	44.00	2.21	15.00	2.39	1.32	0.21
11	M5E	CANS-SE	13	1.10	3789.00	3053.00	25.00	204.00	37.00	2.31	52.00	2.11	1.20	0.16
12	M6	VASB-E	12	1.56	3700.00	4878.00	62.00	156.00	58.00	2.23	72.00	2.32	1.49	0.45
13	M7	VASB-SE	7	1.36	4008.00	3770.00	69.00	230.00	62.00	2.32	166.00	2.53	1.46	0.15
14	S1W	GEMB-W	22	0.63	5138.00	4541.00	33.00	214.00	46.00	2.26	82.00	2.24	1.38	0.34
15	S1E	GEMB-E	12	0.82	2829.00	2846.00	32.00	310.00	49.00	2.24	97.00	1.83	1.28	0.15
16	S2	GEMB-S	26	0.92	3532.00	4327.00	18.00	184.00	48.00	2.22	97.00	2.05	1.49	0.20
17	SBS	GEM-BON	28	0.79	3292.00	4131.00	16.00	203.00	58.00	2.22	53.00	2.43	1.84	0.57
	MW	OAE DEG	312	0.88	2969.00	3859.00	47.00	232.00	51.00	2.25	66.00	2.34	1.39	0.28
	S	OAE DEG	-	0.19	905.00	884.00	23.00	53.00	8.00	0.05	45.00	0.13	0.11	0.16
	N	OAE DEG	-	4.00	3.00	1.00	2.00	2.00	3.00	3.00	2.00	6.00	5.00	3.00

Tab. 40 (Fortsetzung; 2 v. 2)

Mittelwerte der Einzelgebiete Dolomit (ohne Silberkuhle)

SPL.NO	GEBIET	CU	NI	CO	AS	V	ZN	PB	CD	X1	X2	Y1	Y2
1	N1	7.0	8.1	6.6	15.5	5.7	75.0	22.0	2.1	3493500.0	3494950.0	5704400.0	5705250.0
2	N2	4.3	12.0	7.1	16.0	6.3	154.0	54.0	0.8	3490800.0	3492150.0	5702900.0	5703650.0
3	N3W	7.7	9.8	6.3	18.0	7.6	216.0	34.0	2.2	3492150.0	3492150.0	5701200.0	5701750.0
4	N3E	6.3	7.6	5.2	19.0	5.1	204.0	23.0	2.2	3494000.0	3494700.0	5701500.0	5702000.0
5	N1W	3.6	8.2	6.0	17.0	5.1	245.0	34.0	2.0	3491600.0	3493200.0	5699300.0	5701000.0
6	N1M	8.1	11.7	8.2	-1.0	-1.0	299.0	30.0	1.1	3493600.0	3493800.0	5699300.0	5701000.0
7	N1E	4.6	7.4	6.0	12.6	5.0	146.0	17.0	0.9	3494450.0	3494800.0	5699300.0	5701000.0
8	M3	11.9	7.5	6.1	16.4	5.4	291.0	22.0	1.9	3494800.0	3495400.0	5697600.0	5698250.0
9	M4	18.0	10.0	6.5	18.0	5.6	295.0	25.0	2.3	3493100.0	3494500.0	5696750.0	5697600.0
10	M5W	2.9	9.0	7.0	7.9	5.3	247.0	21.0	1.6	3494100.0	3494750.0	5694800.0	5695900.0
11	M5E	5.7	8.4	5.9	19.0	7.4	128.0	16.0	1.4	3494750.0	3495200.0	5694800.0	5695900.0
12	M6	16.0	8.7	11.3	25.0	8.0	207.0	31.0	2.8	3495000.0	3495000.0	5694200.0	5694200.0
13	M7	0.9	9.2	8.0	19.0	5.5	343.0	29.0	1.4	3494500.0	3494500.0	5693600.0	5693600.0
14	S1W	2.8	10.0	9.5	20.0	6.4	172.0	24.0	2.2	3491500.0	3492900.0	5690800.0	5691800.0
15	S1E	4.9	7.9	6.2	12.5	5.1	69.0	20.0	1.4	3492900.0	3494000.0	5690800.0	5691800.0
16	S2	3.5	9.0	8.3	13.0	5.0	113.0	31.0	1.6	3492150.0	3493500.0	5689500.0	5690800.0
17	S85	1.9	14.0	12.6	12.7	4.6	271.0	69.0	3.6	3493930.0	3493930.0	5691000.0	5691000.0
	M4	4.7	9.0	6.7	16.0	6.0	204.0	25.0	1.7	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
	S	2.1	0.9	0.9	2.7	1.1	83.0	5.9	0.5	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
	N	5.0	6.0	6.0	5.0	1.0	3.0	5.0	5.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0

